DIE THERMISCHE LEITFÄHIGKEIT DER ALAUNE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Jörg Arndt

aus Halle (Saale)

1 9 6 4

7905

DIE THERMISCHE LEITFÄHIGKEIT DER ALAUNE

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Jörg A r n d t

aus Halle (Saale)

1 9 6 4

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung:	23. 7. 1964
Dekan:	Prof. Dr. P. Roquette
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. S. Haussühl
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. W. v. Engelhardt

Inhalt

		Seite
1.	Problemstellung und Einleitung	3
2.	Theoretische Grundlagen	5
2.1.	Phänomenologische Theorie	5
2.2.	Theoretische Modelle	7
3.	Messungen	12
3.1.	Verfahren	12
3.2.	Aufbau der Messapparatur	14
3.3.	Temperaturmessung	17
3.3.1.	Eichung der Thermoelemente	18
3.3.2.	Herstellung konstanter Temperaturen	2o
3.4.	Auswertung der Messungen	21
3.4.1.	Der Wärmekontakt	21
3.4.2.	Bestimmung der Wärmeverluste	26
3.4.3.	Fehlerdiskussion	31
3.5.	Herstellung der Präparate	33
3.6.	Beispiel einer Messung	35
4.	Ergebnisse	37
4.1.	Vorversuche	37
4.1.1.	Abhängigkeit des Leitvermögens von der Dicke der Kristallplatten	37
4.1.2.	Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperaturdifferenz	37
4.1.3.	Abhängigkeit des thermischen Leitvermögens vom Realbau	38
4.1.4.	Messungen an kleinen Präparaten	39
4.1.5.	Reproduzierbarkeit der Messungen	41
4.2.	Alkalihalogenide	41
4.3.	Anisotrope Kristalle	44
4.4.	Alaune	48
5.	Diskussion	54
5.1.	Alkalihalogenide	54
5.2.	Anisotrope Kristalle	55
5.3.	Alaune	58
5.3.1.	Zusammensetzung	58
5.3.2.	Struktur der Alaune	58
5.3.3.	Vergleich zwischen Alkalihalogeniden und Alaunen	62
5.3.4.	Unterschied im Wärmeleitvermögen zwischen α-, ß- und δ-Alaunen	62
5.3.5.	Variation der Wärmeleitfähigkeit innerhalb der isotypen Reihen der Alaune	65
5.3.6.	Zusammenhang der Wärmeleitfähigkeit mit anderen Eigenschaften	67
5.3.7.	Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Alaune	69
6.	Zusammenfassung	71
7.	Literatur	73

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547602_0047

1. Problemstellung und Einleitung

EUCKEN (1911) stellte durch Messungen des thermischen Leitvermögens an einer grösseren Anzahl von nichtmetallischen Substanzen folgende Gesetzmässigkeiten fest:

a. Bei einfach gebauten Kristallen nimmt das Wärmeleitvermögen mit abnehmender Temperatur zu. Diese Zunahme erfolgt annähernd umgekehrt proportional der absoluten Temperatur.

b. Amorphe Körper zeigen ein Ansteigen der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur. Dabei scheint die Änderung ähnlich derjenigen der spezifischen Wärme zu sein.

Spätere Untersuchungen von EUCKEN und KUHN (1928) an gepressten Proben und einigen Einkristallen ergaben weitere Regeln:

c. Der absolute Betrag der thermischen Leitfähigkeit ist umso kleiner, je mehr Bausteine die Elementarzelle enthält.

d. In der Reihe der Alkalihalogenide erreicht das Wärmeleitvermögen ein Maximum, wenn die Massen des Kations und Anions gleich oder nahezu gleich gross sind.

e. Zwischen Wärmeleitfähigkeit und Härte besteht ein Zusammenhang.

Wie der zusammenfassenden Darstellung von KRISHNAN (1958) zu entnehmen ist, sind ausser diesen Messungen weitere Untersuchungen nur in kleinerem Umfang durchgeführt worden. Abgesehen von der Reihe der Alkalihalogenide wurde keine andere isotype Kristallgruppe untersucht. Gerade aber die durch diadochen Ersatz verschiedener Bausteinarten bedingte Änderung der thermischen Leitfähigkeit innerhalb einer isotypen Reihe ist für eine strukturelle Deutung besonders aufschlussreich.

Obwohl der phänomenologische Vorgang der Wärmeleitung in Kristallen seit langem mathematisch exakt beschrieben werden kann, gehen die

gittertheoretischen Berechnungen bislang nicht über einfache Ansätze hinaus (DEBYE (1914), PEIERLS (1929), CASIMIR (1938), POMERANCHUK (1941), KLEMENS (1951)). Es ist bisher nicht einmal gelungen, die Wärmeleitfähigkeit selbst für so einfach gebaute Kristalle wie die Alkalihalogenide aus der Struktur abzuleiten. Die meisten neueren experimentellen Arbeiten (z.B. DE HAAS und BIERMASZ (1935, 1937), BERMAN (1953), BERMAN, SIMON und WILKS (1951)) hatten hauptsächlich die Prüfung der von diesen Theorien vorausgesagten Temperaturänderung einfach gebauter Kristalle bei sehr tiefen Temperaturen zum Ziel.

Um einen tieferen Einblick in das Phänomen des Wärmetransportes in Kristallen zu erhalten, erscheint es jedoch angebracht, weitere systematische und sorgfältige Untersuchungen an isotypen Kristallreihen vorzunehmen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das thermische Leitvermögen an 32 Alaunen in einem grösseren Temperaturbereich gemessen. An Hand der erhaltenen Messwerte wurde geprüft, in welchem Masse sich die geringen Strukturverschiedenheiten innerhalb der Gruppe der Alaune auf das Wärmeleitvermögen auswirken und inwieweit eine Übereinstimmung mit den bisher bekannten Gesetzmässigkeiten festzustellen ist. Die Gruppe der Alaune schien für diesen Zweck besonders geeignet, da bei fast gleichen Gitterdimensionen der Einfluss verschiedener Bausteine bei diadochem Ersatz unmittelbar sichtbar ist.

Zum Vergleich und zur Überprüfung der Messapparatur wurden zusätzlich einige Alkalihalogenide und anisotrope Kristalle gemessen.

Das spezifische Wärmeleitvermögen λ ist definiert als die Wärmemenge je Zeiteinheit dQ/dt, die senkrecht durch die Stirnfläche eines Würfels von 1 cm Kantenlänge fliesst, wenn die Temperaturdifferenz zwischen Vorder- und Hinterfläche 1 °C beträgt

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \; F \frac{dT}{dx} \qquad (1)$$

(F = Fläche, $\frac{dT}{dx}$ = Temperaturgradient)

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Messung der Wärmeleitfähigkeit ein direkt an die Definition anknüpfendes Verfahren benutzt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Phänomenologische Theorie

Bei der Wärmeleitung in einem isotropen Körper ist der Wärmestrom dem Temperaturgradienten proportional. Die Richtung des Wärmestroms liegt in der Richtung des grössten Temperaturgefälles.

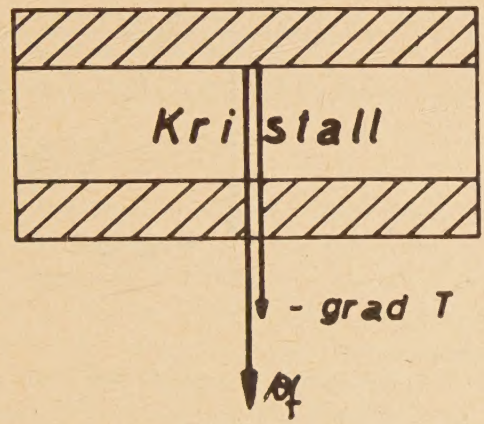

Abb. 1 Wärmestrom $\dot{q}$ parallel Temperaturgradient (isotrope Stoffe)

Die vektorielle Beziehung zwischen dem Wärmestrom $\dot{q}$ und dem Temperaturgradienten grad T lautet:

$$\dot{q} = - \lambda \text{ grad } T \qquad (2)$$

Dabei ist die Wärmeleitfähigkeit λ unabhängig von dem Temperaturgradienten und nur eine Funktion der Zustandsgrössen. Für die den

drei Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems parallelen Komponenten der beiden Vektorgrössen gilt

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \qquad (3)$$

In anisotropen Substanzen liegt der Vektor des Wärmeflusses im allgemeinen nicht parallel zum Temperaturgradienten.

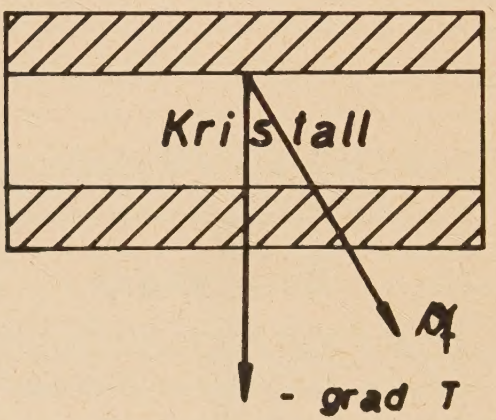

Abb. 2 Wärmestrom und grad T bei anisotropen Stoffen

Für die Komponenten von $\vec{q}$ ist

$$q_i = -\sum \lambda_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} \qquad (4)$$

d.h., jede Komponente von $\vec{q}$ ist hier eine lineare Funktion aller Komponenten des Temperaturgradienten. Die λ_{ij} bilden einen symmetrischen Tensor zweiter Stufe, den Tensor der thermischen Leitfähigkeit.

Liegen die Bezugsachsen parallel zu den Hauptachsen der zugehörigen Tensorfläche, so gilt

$$\lambda_{ij} = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{33} \end{pmatrix} \qquad (5)$$

Entsprechend der Kristallsymmetrie ist die Tensorfläche der Wärmeleitfähigkeit bei triklinen, rhombischen und monoklinen Kristallen ein dreiachsiges Ellipsoid, bei trigonalen, tetragonalen und hexagonalen Kristallen ein Rotationsellipsoid. Bei kubischen Kristallen und amorphen Substanzen entartet das Ellipsoid zu einer Kugel. Zusammenfassende Darstellungen über die phänomenologische Theorie der Wärmeleitung in Festkörpern finden sich unter anderem bei VOIGT (1928), WOOSTER (1938) und NYE (1957).

2.2. Theoretische Modelle

Eine erste qualitative Deutung der von EUCKEN (1911) experimentell gefundenen Gesetzmässigkeiten stammt von DEBYE (1914). Dieser ersetzt in seinen Rechnungen den Kristall durch ein elastisches Kontinuum. In diesem erfolgt der Wärmetransport durch monochromatische elastische Gitterwellen. Wären die Wellen streng harmonisch, würden sie ungestört den Kristall durchlaufen. Dies entspräche einem unendlich grossen Wärmeleitvermögen. Zur Erklärung des endlichen Leitvermögens nimmt DEBYE an, dass die Wellen nicht harmonischer Natur sind. Zwischen solchen Wellen tritt eine Kopplung auf, die zu einer Dämpfung der Wellen führt. Die Stärke der Dämpfung kann nach DEBYE näherungsweise durch eine mittlere freie Weglänge $\bar{l}$ beschrieben werden, welche eine Welle durchläuft, bis ihre Intensität auf ein e-tel ihres anfänglichen Betrages abgesunken ist. Zur Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit λ leitet DEBYE folgende Gleichung ab:

$$\lambda = 1/4\, c_v\, \bar{v}\, \bar{l} \qquad (6)$$

Hier ist c_v die spezifische Wärme pro Volumeneinheit und $\bar{v}$ die im wesentlichen temperaturunabhängige mittlere Schallgeschwindigkeit.

Gl. (6) steht in Analogie zu der Beziehung, die für das Wärmeleitvermögen eines Gases gilt:

$$\lambda = 1/3\ c_v\ \bar{v}\ \bar{l}\ \varrho \qquad (7)$$

wobei c_v die spezifische Wärme und ϱ die Dichte des Gases, $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit und $\bar{l}$ die mittlere Reichweite der Gasmoleküle sind.

Der Unterschied zwischen den beiden Faktoren 1/4 und 1/3 kann in die Definition der mittleren freien Weglänge mit einbezogen werden.

Für die Grösse des Wärmeleitvermögens sind nach DEBYE neben der spezifischen Wärme und der Dichte folgende Faktoren verantwortlich:

a. Die mittlere freie Weglänge der thermisch angeregten akustischen Wellen

Die Dämpfung der Gitterwellen ist umso kleiner, je einfacher ein Kristall gebaut ist und je geringer die Massenunterschiede seiner Bausteine sind. Aber auch die bei jedem Kristall vorhandenen mannigfaltigen Abweichungen vom regelmässigen Gitterbau wie Verunreinigungen und Inhomogenitäten, verursachen eine weitere Abnahme der mittleren freien Weglänge. Denselben Einfluss haben asymmetrische Bausteine (Komplexionen) und Ionen von Nebengruppenelementen infolge ihrer nicht kugelsymmetrischen Elektronenverteilung.

b. Die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit

Diese ist umso grösser, je stärker die Bausteine im Kristall gebunden sind. Demzufolge ist für einfach gebaute hetero- und homöopolare Kristalle ein grösseres Wärmeleitvermögen zu erwarten als bei vorwiegend aus Molekülkomplexen bestehenden Kristallen. Als Mass für die Bindungsstärke können die elastischen Konstanten angesehen werden. Nach dem Theorem über die Summe der Geschwindigkeitsquadrate gilt für den longitudinalen und die beiden transversalen Wellenzüge, die einen kubischen Kristall durchlaufen, in jeder beliebigen Richtung

$$\sum v_i^2 = \frac{c_{11} + 2\,c_{44}}{\varrho} \qquad i = 1, 2, 3 \qquad (8)$$

Damit lässt sich die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit für kubische Kristalle gemäss

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{\sum v_i^2}{3}} \qquad (9)$$

berechnen. Allerdings ist infolge der Dispersion der elastischen Konstanten eine kleine Ungenauigkeit bei der Berechnung anzunehmen. Diese fällt jedoch nur bei den kürzesten Wellen ins Gewicht, deren Beitrag zur Wärmeleitung ohnehin gering ist.

Mit Hilfe der DEBYEschen Theorie lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit qualitativ erklären:
Die Dichte und die spezifische Wärme ändern sich bis zu mässig tiefen Temperaturen wenig. Dasselbe gilt auch für die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit der thermisch angeregten akustischen Wellen.

In erster Näherung ist die Dämpfung der Gitterwellen proportional ihrer Intensität. Da jede Welle mit der Intensität kT (k ist die BOLTZMANN-Konstante) angeregt ist, muss die mittlere freie Weglänge und damit die Wärmeleitfähigkeit umgekehrt proportional der absoluten Temperatur sein.

Ausserdem wird die Störung der thermisch angeregten akustischen Wellen durch Gitterfehler mit sinkender Temperatur kleiner, da Platzwechselvorgänge, die thermische Aktivierung von Fehlstellen und die Erzeugung von Inhomogenitäten mit fallender Temperatur abnehmen.

Bei sehr kompliziert gebauten Kristallen können die Gitterwellen schon bei mässig tiefen Temperaturen so stark gedämpft werden, dass die mittlere freie Reichweite der Gitterwellen die Grössenordnung der Atomabstände erreicht. Die mittlere freie Weglänge kann jedoch mit zunehmender Temperatur nicht noch kleiner werden. Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit wird hier nun hauptsächlich von der Temperaturänderung der spezifischen Wärme bestimmt. Diese kann in besonderen Fällen eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur bewirken.

Obgleich DEBYE seine Berechnungen unter der unzulässigen Gleichsetzung des Kristalls mit einem elastischen Kontinuum durchführte, so bildet seine Theorie dennoch bis heute die einzige brauchbare Grundlage für qualitative Abschätzungen der Wärmeleitfähigkeit.

Eine strengere theoretische Betrachtung geht auf PEIERLS (1929) zurück, der die Energie der Gitterschwingungen quantisiert. Die Quanten der Schwingungsenergie nennt er - in Analogie zu den Photonen - Phononen. Ein thermischer Widerstand entsteht nach PEIERLS infolge einer bestimmten Wechselwirkung der Phononen, die er als "Umklapp-Prozess" bezeichnet. Für ein Phonon mit der Kreisfrequenz ω und der Wellenzahl $\vec{k}$, wobei $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ ist, stellt $\hbar\omega$ eine Energie und $\hbar\vec{k}$ einen Impuls dar. Nach PEIERLS sind nur Energieübergänge möglich, wenn sich am Stossprozess drei Phononen beteiligen und wenn deren ω - und $\vec{k}$ -Werte folgenden Gleichungen gehorchen

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \qquad (1o)$$

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 \qquad (11)$$

Diese beiden "Erhaltungssätze" entsprechen dem Energie- und Impulssatz für Teilchen. Gl. (1o) besagt, dass die resultierenden Wellen nach dem Stoss noch den gleichen Energiebetrag besitzen wie vor dem Stoss, und Gl. (11) drückt aus, dass der Energiestrom noch in der gleichen Richtung fliesst wie vor dem Stoss. Solche Kollisionen ergeben noch keinen thermischen Widerstand. PEIERLS lässt noch eine weitere Art von Wechselwirkungen zu, bei der das Gitter einen Impuls, charakterisiert durch einen Vektor $\vec{g}$ im reziproken Gitter, an die Phononen überträgt:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + 2\pi\vec{g} \qquad (12)$$

Diesen Prozess, der in einer gewissen Analogie zum Phänomen der Beugung einer Wellenbewegung in einem Gitter steht, nennt PEIERLS

einen "Umklapp-Prozess". Er ist für das Zustandekommen eines endlichen Leitvermögens verantwortlich. Es ist zweckmässig, den Begriff der mittleren freien Weglänge $\bar{l}$ beizubehalten. Gleichung (6) wird dann in Analogie zur kinetischen Theorie umgeschrieben

$$\lambda = 1/3\, c_v \bar{v} \bar{l} \qquad (13)$$

$\bar{l}$ bedeutet hier die mittlere freie Weglänge für "Umklapp-Prozesse". PEIERLS leitet für hohe Temperaturen die gleiche Temperaturabhängigkeit des thermischen Leitvermögens wie schon DEBYE ab. Daneben sind zwei weitere Temperaturgebiete zu berücksichtigen, in denen $\bar{l}$ und λ nicht mehr umgekehrt proportional der absoluten Temperatur sind:

a. Tiefe Temperaturen: $\bar{l}$ und λ sind proportional zu $\exp(\Theta_D/dT)$. Θ_D bedeutet die DEBYE-Temperatur. PEIERLS schätzte die Konstante d zu etwa 2 ab.

b. Sehr tiefe Temperaturen: $\bar{l}$ wird so gross, dass die Kristallabmessungen die mittlere freie Weglänge bestimmen. Damit ist $\bar{l}$ also konstant und λ ändert sich proportional der spezifischen Wärme (T^3).

PEIERLS konnte damit wenigstens bis zu den tiefsten Temperaturen den qualitativen Verlauf der Wärmeleitfähigkeit voraussagen. Dieser stimmt mit den bisherigen experimentellen Daten befriedigend überein.

Ein näheres Eingehen auf die übrigen in der Einleitung erwähnten Theorien erübrigt sich, da in ihnen nur die Ansätze von PEIERLS etwas weitergeführt werden.

Einen neueren theoretischen Beitrag lieferten DUGDALE und MACDONALD (1955). Ihrer Ansicht nach stellt der Parameter ($\alpha\, \gamma\, T$) (α Volumenausdehnung, γ Grüneisenkonstante, T absolute Temperatur) ein Mass für die Abweichung des Gitters vom harmonischen Verhalten dar. Sie drücken die mittlere freie Weglänge durch die Beziehung

$$\bar{l} = a_o / \alpha\, \gamma\, T \qquad (14)$$

aus. a_o bedeutet die Gitterkonstante.

Damit müsste auch die Wärmeleitfähigkeit umgekehrt proportional der thermischen Ausdehnung sein.

Zusammenfassende Darstellungen über die Theorie der Wärmeleitung finden sich bei LEIBFRIED (1955) und KLEMENS (1958).

3. Messungen

3.1. Verfahren

Für die Auswahl des Messverfahrens sind folgende Gesichtspunkte entscheidend:

a. Das zu untersuchende Kristallmaterial liegt grossenteils schon in Form von kreisrunden Platten vor.

b. Das Verfahren soll auch auf die Untersuchung anisotroper Substanzen anwendbar sein, da vorgesehen ist, die Messungen in einem späteren Stadium auf anisotrope Kristalle auszudehnen.

c. Es ist eine hohe Messgenauigkeit erforderlich, um die vermutlich geringen Unterschiede im Wärmeleitvermögen der Alaune beobachten zu können.

d. Die Anordnung soll in einem breiten Temperaturbereich benutzt werden können.

Es kommen folgende Verfahren in Betracht:

Das Relativverfahren für Platten bei stationärem Wärmestrom

Bei dieser Methode wird das Wärmeleitvermögen einer Substanz mit demjenigen eines Eichkörpers verglichen. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, dass nur relative Messungen durchgeführt werden können. Bei Untersuchungen in einem grösseren Temperaturintervall können schwer kontrollierbare Störungen auftreten.

Das absolute Plattenverfahren bei stationärem Wärmestrom

Diese von LEES (1898) zum ersten Mal angewandte Methode liefert infolge ihrer einfachen experimentellen Voraussetzungen von allen Verfahren die sichersten Messergebnisse. In ver vorliegenden Arbeit wurde diese Methode ebenfalls benutzt.

Der zu untersuchende Kristall wird in Form einer Scheibe zwischen zwei kreisrunde Metallplatten gelegt. Diese halten die beiden gegenüberliegenden Flächen der Kristallscheibe auf verschiedenen Temperaturen. Da die Dicke des Kristalls klein ist im Vergleich zu seinem Durchmesser, verlaufen die Isothermenflächen (Flächen, die Punkte gleicher Temperatur enthalten) näherungsweise parallel zu den Flächen der Kristallplatte. Damit liegt der Temperaturgradient parallel zur Plattennormale.

Bei der hier verwendeten Messanordnung bestehen die Metallplatten aus Elektrolytkupfer. Im folgenden werden sie als Temperaturmessplatte I bzw. II bezeichnet. Die Temperaturmessplatte I wird durch eine Heizung erwärmt. Der Wärmestrom fliesst durch die Kristallscheibe zur Temperaturmessplatte II, die mit Hilfe eines Kühlmittels auf konstanter Temperatur gehalten wird. Nach Einstellung eines stationären Zustandes haben beide Temperaturmessplatten konstante Temperaturen angenommen. Für das ganze System gilt damit $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ (T Temperatur, t Zeit). Mit Hilfe von Thermoelementen wird nun die Temperaturdifferenz gemessen, die sich zwischen den beiden Temperaturmessplatten eingestellt hat. Das thermische Leitvermögen des Kristalls lässt sich aus den Dimensionen der Kristallplatte und dem bekannten Wärmestrom nach

$$\lambda = \frac{Q \cdot d}{F \cdot \Delta T} \qquad (15)$$

berechnen, wobei Q die zugeführte Wärme in cal, ΔT die Temperaturdifferenz in ^{o}C, d die Dicke der Kristallplatte in cm und F deren Querschnitt in cm^2 bedeuten. Die Wärmeleitfähigkeit λ wird damit in cal/sec cm ^{o}C angegeben.

Auf die erforderlichen Korrekturen durch die auftretenden Wärmeverluste, die Berücksichtigung des Temperaturabfalles an der Kontaktschicht zwischen Kristall und Temperaturmessplatten und die Randbedingungen wird weiter unten näher eingegangen.

3.2. Aufbau der Messapparatur

Wie Abb. 3 zeigt, hängt die in kreiszylindrischer Form angefertigte Messapparatur an dem Neusilberrohr A, das vakuumdicht in die massive V2A-Stahlplatte B eingelötet ist. Am unteren Ende des Neusilberrohres ist die vernickelte Messingkammer K angelötet. Diese dient während der Messung zur Aufnahme des Kühlmittels, das die nötige Temperaturkonstanz an der Messplatte II aufrechterhalten soll. An der Unterseite der Kammer befindet sich das eigentliche Meßsystem. Die Temperaturmessplatte I ist mit Hilfe eines Silberbleches an den Kupferzylinder C am Boden der Kammer angeschraubt. Sowohl die Temperaturmessplatten als auch die zu untersuchenden Kristallscheiben

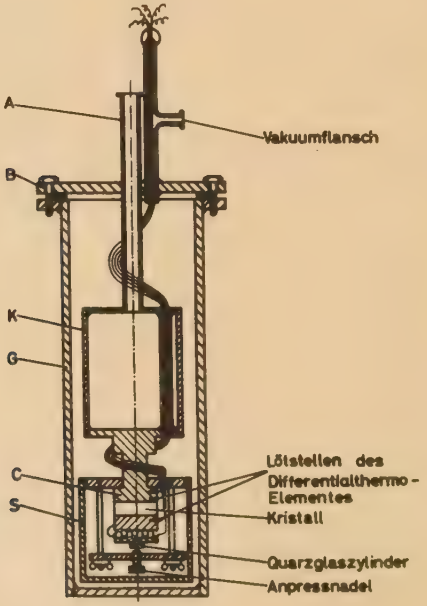

Abb. 3 Schematische Darstellung der benutzten Messapparatur

besitzen einen Durchmesser von 2o,oo mm. Die Messplatten und das dazwischenliegende Objekt werden während der Messung mittels einer Stahlnadel über einen kleinen Quarzglaszylinder fest zusammengepresst. Der Strahlungsschild S schirmt die Messanordnung nach aussen ab. Das ganze System wird von der Messingglocke G umschlossen, die an ihrer Oberseite an einen V2A-Stahlring angeschweisst ist, der denselben Durchmesser besitzt wie die Stahlplatte B. Um die Strahlungsverluste möglichst klein zu halten, wurden der Strahlungsschild und die Messingglocke innen und aussen vernickelt. Alle Mess- und Zuleitungsdrähte führen durch ein in die Stahlplatte B eingesetztes weiteres Neusilberrohr, das einen Vakuumstutzen besitzt, nach aussen.

Abb. 4 Messapparatur ohne Strahlungsschild

(Oben und unten sind gegenüber der schematischen Darstellung der Abb. 3 vertauscht)

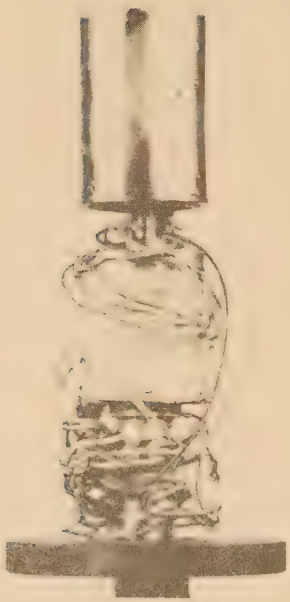

Abb. 5 Messapparatur mit aufgeschraubtem Strahlungsschild

(Oben und unten sind gegenüber der schematischen Darstellung der Abb. 3 vertauscht)

Nach Einbringen der Probe wird die ganze Apparatur mittels eines Dichtungsringes, der sich zwischen der Stahlplatte B und dem Stahlring der Glocke befindet, vakuumdicht verschlossen. Als Dichtungsringe eignen sich bei 2o und O °C Gummiringe, bei tieferen Temperaturen Ringe aus Weichlot oder Teflon.

Die Heizung besteht aus einer etwa 3 mm dicken Al_2O_3-Keramikplatte, die auf die Temperaturmessplatte I mit ARALDIT aufgekittet ist. Als Heizdraht dient ein o,o8 mm starker Konstantandraht, der in 1,5 mm tiefen Schlitzen in der Keramikplatte eingebettet ist. Die Heizplatte ist nach oben und nach der Seite durch eine Kappe aus Indium abgedeckt. Die zugeführte Heizleistung lasst sich aus der jeweiligen

Stromstärke und dem Widerstand der Heizung bestimmen. Diese wurde mit Hilfe einer RUHSTRAT-Messbrücke für alle Messtemperaturen ermittelt. Nach Abzug des Widerstandes der Zuleitungsdrähte gelten für die verschiedenen Messtemperaturen folgende Widerstandswerte:

2o °C	:	81,o2
o °C	:	8o,96
- 78 °C	:	8o,42
- 195 °C	:	79,58

Die zugeführte Stromstärke wird mittels eines SIEMENS-Multizet-Instrumentes gemessen. Als Stromquelle dient eine 12 V/24 Ah-Batterie.

3.3. Temperaturmessung

Die mittlere Temperatur der Probe und die Temperaturdifferenz zwischen Ober- und Unterseite der Probe wird mit Hilfe von Cu-Konstantan-Thermoelementen gemessen. Die Kupferschenkel der Elemente bestehen aus hochreinem, o,5 mm starkem Elektrolytkupferdraht, die Konstantanschenkel aus ebenfalls o,5 mm dickem Konstantandraht der Firma HERAEUS. Die Elemente wurden vorher in Argonatmosphäre elektrisch verschweisst, anschliessend mehrmals in einem Ofen auf Rotglut erhitzt und dann in flüssigen Stickstoff getaucht. Über die Lötstellen der so gealterten Elemente wurden kleine Messinghülsen geschoben und an die Lötstellen angelötet. Die Hülsen waren an ihrem Ende etwas geschlitzt, damit sie in passende Bohrungen, die in den beiden Temperaturmessplatten angebracht waren, fest eingesetzt werden konnten. Die Lötstellen des zur Messung des Temperaturabfalles dienenden Differentialthermoelementes befinden sich ungefähr o,5 mm von den mit dem Kristall in Berührung stehenden Flächen der beiden Temperaturmessplatten entfernt und reichen etwa 8 bis 1o mm tief in diese hinein.

3.3.1. Eichung der Thermoelemente

Thermoelement zur Bestimmung der Messtemperatur

Die der Messtemperatur ausgesetzte Lötstelle dieses Elementes sitzt an der Oberseite der Temperaturmessplatte II in einer Bohrung. Die Gegenlötstelle dieses Elements wird in einem kleinen DEWAR-Gefäss auf 0 °C gehalten. Die vom Element abgegebene Thermospannung wird mit einem SIEMENS-Lichtmarkengalvanometer bestimmt. Die Fixpunkte zur Eichung sind der Erstarrungspunkt von Quecksilber (-38,87 °C), der Sublimationspunkt von fester Kohlensäure (-78,51 °C) und der Siedepunkt von flüssigem Stickstoff (-195,81 °C).

Differentialthermoelement

Um die gewünschte Genauigkeit zu erreichen, war es notwendig, das Differentialthermoelement über den gesamten Temperaturbereich der Messungen zu eichen. Die Thermospannung wird mit einem RUHSTRAT-Universal-Lichtmarkengalvanometer, Typ UG 4-9 M gemessen, dessen im Abstand von 25 cm vom Spiegel entfernte Skala in 2oo je 1 mm breite Strichmarken unterteilt ist. Die bei den einzelnen Eichungen vom Differentialthermoelement abgegebene Thermospannung wird direkt in Skalenteilen geeicht.

Eichung bei 0 °C und 2o °C

Zur Eichung wird ein Präzisions-BECKMANN-Thermometer benutzt, dessen kleinste Skalenteilung 1/5oo °C entspricht. Die bei den Messungen in der Temperaturmessplatte I sitzende Lötstelle befindet sich während der Eichung in einem kleinen Kupferblock, der in einer passenden Bohrung das Quecksilbervorratsgefäss des BECKMANN-Thermometers enthält. Die Gegenlötstelle wird in einem DEWAR-Gefäss auf 0 °C gehalten.

Eichung bei -195 °C

Die Temperatur wird hier aus dem Dampfdruck von flüssigem Stickstoff bestimmt. Dampfdruckdaten für Stickstoff finden sich bei WHITE (1959). Der zur Verfügung stehende flüssige Stickstoff eignet sich für eine genaue Eichung nicht, da er einige Prozent Sauerstoff enthält. Mit

käuflichem gereinigtem Bombenstickstoff gelingt die Eichung mit der in folgender Abbildung dargestellten Anordnung (in Anlehnung an WHITE).

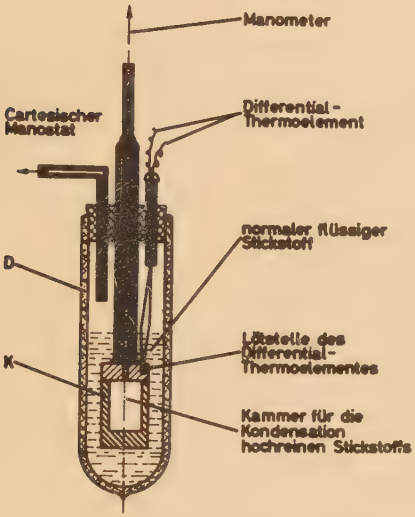

Abb. 6 Anordnung für die Eichungen bei -78 °C und -195 °C

Die beiden Lötstellen des Differentialthermoelementes befinden sich in je einem Kupferblock, wie er in der obigen Darstellung wiedergegeben ist. Beide Kupferblöcke hängen in je einem mit normalem flüssigen Stickstoff gefüllten DEWAR-Gefäss. Sie besitzen in ihrem Innern eine kleine Kammer, in der reines Stickstoffgas kondensiert werden kann, dessen Dampfdruck mit einem Quecksilbermanometer gemessen wird. Bei der Eichung befindet sich die Lötstelle der Temperaturmessplatte I auf der Temperatur des unter Atmosphärendruck verdampfenden Stickstoffs. Die Temperatur der Gegenlötstelle wird durch Erniedrigen

des Dampfdruckes über dem flüssigen Stickstoff gesenkt. Mit Hilfe eines Cartesischen Manostaten lässt sich der Dampfdruck auf jeden beliebigen Wert einstellen und über längere Zeit konstant halten. (Theorie und Anwendung des Cartesischen Manostaten sind von GILMONT (1946) ausführlicher beschrieben.)

Eichung bei -78 °C

Zur Eichung in der Nähe des Sublimationspunktes der festen Kohlensäure wird dieselbe Anordnung benutzt wie oben. Die Temperatur wird aus dem Dampfdruck von Kohlendioxyd ermittelt. Der Kupferblock, der die Lötstelle der Temperaturmessplatte I enthält, hängt hierbei in einer Mischung von CO_2-Stücken und Methylalkohol. Die Temperatureinstellung der Gegenlötstelle erfolgt in einem Thermostaten, wie er zuerst von HENNING (1913) beschrieben wurde. Dabei wird die Badflüssigkeit, hier Methylalkohol, durch verdampfenden Stickstoff auf die gewünschte Temperatur abgekühlt. Die für die Eichung erforderlichen Dampfdruckdaten wurden dem "Handbook of Chemistry and Physics" (1957 - 1958) entnommen.

Die durch graphische Interpolation erreichte Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt bei allen drei Eichungen 1/1ooo °C.

3.3.2. Herstellung konstanter Temperaturen

Die Aufrechterhaltung einer bestimmten Temperatur über längere Zeit ist eine der wichtigsten Voraussetzungen, um fehlerfreie Messresultate zu erhalten. Besonders bei so schlechten Wärmeleitern wie den Alaunen kann die Einstellung des stationären Zustandes länger als eine halbe Stunde dauern.

Messungen bei 2o °C

Zur Durchführung der Messungen bei 2o °C wird die Apparatur in einen Wasserthermostaten eingehängt. Die Temperaturregelung erfolgt durch zwei Tauchsieder und kaltes Leitungswasser, das eine Kupferspirale durchströmt. Zwei von Elektromotoren angetriebene Rührer sorgen für einen guten Temperaturausgleich.

Messungen bei 0 °C

Die Apparatur hängt bei 0 °C an Konstantandrähten in einem mit einer Eis-Wasser-Mischung gefüllten DEWAR-Gefäss. Zudem wird in die Kammer K ein aus destilliertem Wasser und Eis bestehender Brei eingefüllt.

Messungen bei -78 °C

Zur Erzeugung der konstanten Temperatur dient hier eine Mischung von Methylalkohol und zerkleinerten CO_2-Stücken. Zur Verbesserung der Temperaturkonstanz wird in die Kammer K ein Brei aus grobem CO_2-Pulver und Methylalkohol eingefüllt und mit einem Glasstab festgedrückt.

Messungen bei -195 °C

Bei -195 °C wird die Messapparatur langsam in flüssigen Stickstoff eingehängt, um einen zu raschen Temperaturwechsel und damit ein Zerspringen der Kristalle zu verhüten. Anschliessend wird mit Hilfe eines evakuierten Glashebers flüssiger Stickstoff in die Kammer K geleitet. Der verdampfte Stickstoff kann durch ein Ventil entweichen, das nur eine Strömungsrichtung erlaubt.

3.4. Auswertung der Messungen

3.4.1. Der Wärmekontakt

Die Lötstellen des Differentialthermoelementes sind etwa o,5 mm von den mit dem Kristall in Berührung stehenden Flächen der beiden Temperaturmessplatten entfernt eingesetzt. Deshalb werden der Temperaturgradient im Kupfer und der an der Kontaktschicht zwischen Kristall und Temperaturmessplatten entstehende Temperaturabfall zwangsläufig mitgemessen. Man erhält nur dann fehlerfreie Messergebnisse, wenn diese Wärmewiderstände gegenüber dem Wärmewiderstand der Proben vernachlässigbar klein sind oder wenn ihre Grösse bekannt ist. Der Temperaturgradient im Kupfer kann infolge seines grossen Wärmeleitvermögens vernachlässigt werden. Der Wärmewiderstand der Kontaktschicht kann jedoch, besonders bei gut wärmeleitenden Kristallen wie z.B. den Alkalihalogeniden, unter Umständen grösser sein als derjenige der Probe.

Bei höheren Temperaturen lässt sich diese Schwierigkeit dadurch umgehen, dass ein hochviskoses flüssiges Kontaktmittel, wie z.B. Paraffinöl, zwischen Kristall und Temperaturmessplatten gebracht wird. Bei Temperaturen unter dem Erstarrungspunkt des Paraffinöls ist es zweckmässig, Gas als Kontaktmittel zu verwenden. Der Wärmewiderstand der Kontaktschicht ist zwar bei beiden Kontaktverfahren nicht vernachlässigbar klein. Er lässt sich jedoch nach folgenden Methoden ermitteln und eliminieren:

Paraffinöl als Kontaktmittel

Die beste Methode zur Bestimmung des Temperaturabfalles an der Ölkontaktschicht wurde von KAYE und ROBERTS (1923) angegeben. Dabei wird eine sehr dünne, mit Öl benetzte Metallscheibe zwischen die beiden Temperaturmessplatten eingelegt. Wegen der geringen Dicke der Metallscheibe ist deren thermischer Widerstand vernachlässigbar klein.

Die hier verwendete Metallscheibe wurde aus einer 5o/u dicken Aluminiumfolie hergestellt. Die Messungen wurden bei 2o °C ausgeführt. In der folgenden graphischen Darstellung ist der gemessene Temperaturabfall an der Ölkontaktschicht als Funktion der Heizleistung abgetragen.

Da die Korrektur sehr klein ist, kann die Ölschicht bei allen Messungen als gleich dick angesehen werden.

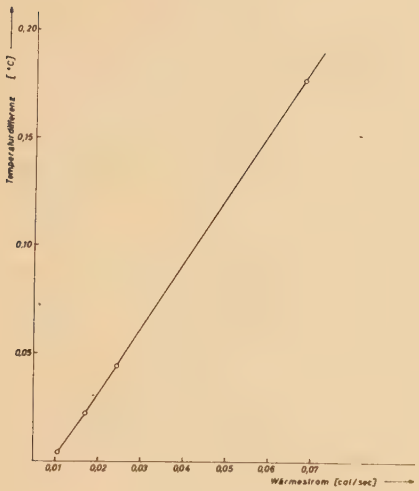

Abb. 7 Bestimmung des Temperaturabfalles am Paraffinölkontakt bei verschiedener Heizleistung

Gas als Kontaktmittel

Der Wärmewiderstand der Kontaktschicht ist mit Gas als Kontaktmittel wesentlich grösser als beim Ölkontakt. Nach EUCKEN (1911) und EIERMANN, HELLWEGE und KNAPPE (1960) lässt sich der thermische Kontaktwiderstand relativ genau berechnen, wenn man die Messungen der thermischen Leitfähigkeit bei zwei Gasen verschiedener Wärmeleitfähigkeit ausführt. Die beiden Messungen werden nacheinander mit verschiedenen Gasfüllungen ausgeführt. Dabei darf die Geometrie der Kontaktschicht nicht verändert werden. Messungen EUCKENs ergaben, dass die vereinfachende Annahme einer überall gleich dicken und planparallelen Gasschicht erlaubt ist.

Für die vorliegenden Messungen wurden Luft und Wasserstoff als Kontaktgase verwendet.

Es verhalten sich dann die Wärmewiderstände der beiden Gase umgekehrt wie deren Wärmeleitfähigkeiten

$$\frac{\Delta R_L}{\Delta R_{H_2}} = \frac{\lambda_{H_2}}{\lambda_L} \qquad (16)$$

wobei ΔR_L der Wärmewiderstand der Kontaktschicht mit Luft und ΔR_{H_2} derjenige mit Wasserstoff ist. λ_L sei das Wärmeleitvermögen von Luft und λ_{H_2} das von Wasserstoff.

Bei Füllung der Apparatur mit Wasserstoff wird ein scheinbarer Wärmewiderstand R_{H_2} des Kristalls gemessen, der um den Widerstand ΔR_{H_2} der Kontaktschicht grösser ist als der Wärmewiderstand R_K des Kristalls. Das entsprechende gilt für Luftfüllung. Damit ergeben sich die scheinbaren Wärmewiderstände:

$$R_{H_2} = R_K + \Delta R_{H_2} \qquad (17)$$

und $$R_L = R_K + \Delta R_L \qquad (18)$$

Aus den drei Gleichungen lassen sich die Wärmewiderstände der Gasschichten eliminieren

$$R_K = R_{H_2} \cdot \left(1 + \frac{1 - \frac{R_L}{R_{H_2}}}{\frac{\lambda_{H_2}}{\lambda_L} - 1} \right) \qquad (19)$$

Die scheinbare Wärmeleitfähigkeit $\lambda'_{L\,(H_2)}$ des Kristalls ist mit dem scheinbaren Wärmewiderstand $R_{L\,(H_2)}$ durch folgende Beziehung verknüpft:

$$R_{H_2} = \frac{1}{\lambda'_{H_2}} \cdot \frac{d}{F} \qquad (20)$$

entsprechend gilt für Luft

$$R_L = \frac{1}{\lambda'_L} \cdot \frac{d}{F} \qquad (21)$$

F ist der Querschnitt und d die Dicke des Kristalls. Für die wahre Wärmeleitfähigkeit λ des Kristalls gilt

$$R_K = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d}{F} \qquad (22)$$

Damit wird aus Gl. (19)

$$\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d}{F} = \frac{1}{\lambda'_{H_2}} \cdot \frac{d}{F} \left(1 + \frac{\frac{\lambda'_{H_2}}{\lambda'_L}}{\frac{\lambda_{H_2}}{\lambda_L} - 1} \right)$$

also

$$\lambda = \lambda'_{H_2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1 - \frac{\lambda'_{H_2}}{\lambda'_L}}{\frac{\lambda_{H_2}}{\lambda_L} - 1}} \qquad (23)$$

Die zur Berechnung nötigen Wärmeleitfähigkeitswerte von Luft und Wasserstoff wurden dem "Taschenbuch für Chemiker und Physiker" von D'ANS-LAX (1943) für 2o, O und -18o °C entnommen. Angaben über die Leitfähigkeitswerte der beiden Gase finden sich für -78 °C bei EUCKEN (1911).

Es muss hervorgehoben werden, dass dieses Korrekturverfahren nur näherungsweise für nicht zu kleine Wärmewiderstände der Präparate gilt. Das Korrekturverfahren versagt, wenn der Wärmewiderstand der

Kontaktschicht in der Grössenordnung desjenigen der Proben liegt. Die Kristallpräparate müssen deshalb umso dicker sein, je grösser ihr Wärmeleitvermögen ist.

3.4.2. Bestimmung der Wärmeverluste

Im stationären Zustand ist die dem Meßsystem zugeführte Wärmemenge Q gleich der fortgeführten. Die pro °C Temperaturdifferenz abgeleitete Wärmemenge setzt sich zusammen aus dem Wärmestrom q_1, der den Kristall durchfliesst, aus der Wärmeableitung q_2 durch die Zuführungsdrähte und dem Wärmeverlust q_3 bzw. q_4 durch Strahlung und das Füllgas. Damit gilt

$$\frac{Q}{\Delta T} = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 \qquad (24)$$

wobei ΔT die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Temperaturmessplatten bedeutet.

Wärmeableitung durch die Zuführungsdrähte

Zur Temperaturmessplatte I führt der o,5 mm dicke Kupferschenkel des Differentialthermoelementes. Er ist etwa 2o cm von der Lötstelle entfernt thermisch fixiert. Der ebenfalls o,5 mm dicke und 5o cm lange Konstantanschenkel des Elementes liegt in losen Spiralen um das Meßsystem. Zur Berechnung der Wärmeableitung durch die Drähte werden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Werte aus D'ANS-LAX (1943) benutzt.

°C	2o	O	-1oo	-2oo
Neusilber	o,o59	-	o,o45	-
Konstantan	o,o54	o,o53	o,o43	o,o4o
elektr.Kupfer	o,94	o,94	1,1	1,3

Tabelle 1 Wärmeleitfähigkeit von Kupfer, Konstantan und Neusilber in cal/sec cm °C

Die Wärmeableitung durch die beiden o,2 mm starken Konstantandrähte der Heizungszuleitung ist vernachlässigbar klein. Ebensowenig fällt die Wärmeabführung durch den Quarzglaszylinder und die Anpressnadel ins Gewicht. Es genügt daher, lediglich den Wärmeverlust durch den Cu- und Konstantanschenkel des Thermoelementes zu berücksichtigen.

Bei allen Messungen wird die sich bei einem ΔT von 1,5 °C ergebende Wärmeableitung zur Korrektur verwendet. Für die verschiedenen Temperaturen ergibt sich:

Bei 0 und	2o °C	$q_2 = 1{,}375 \cdot 1o^{-4}$ cal/sec
"	-78 °C	$q_2 = 1{,}648 \cdot 1o^{-4}$ cal/sec
"	-2oo °C	$q_2 = 1{,}92o \cdot 1o^{-4}$ cal/sec.

Wärmeverlust durch Strahlung

Da die Heizung mit Indium verkleidet ist, das ein etwa ebenso hohes Emissionsvermögen wie Silber besitzt, kann die Abstrahlung der Heizung nach oben und der Seite vernachlässigt werden. Nicht unerheblich ist jedoch der Strahlungsverlust durch die 5 mm dicke Temperaturmessplatte I nach der Seite. Nach McADAMS (1954) beträgt das Emissionsvermögen E bei Zimmertemperatur für oxydiertes Kupfer o,6, für poliertes Nickel o,o45. Für zwei sich gegenüberliegende parallele Wände vom Flächeninhalt A berechnet sich nach WHITE (1959) der durch Strahlung verursachte Wärmeverlust

$$q_3 = \sigma \, A \, (T_1^4 - T_2^4) \, \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2 - E_1 E_2} \qquad (25)$$

wobei E_1 und E_2 das jeweilige Emissionsvermögen der beiden Wände, T_1 und T_2 deren Temperaturen und $\sigma = 5{,}67 \cdot 1o^{-12}$ Watt/cm^2 °C^4 die STEFANsche Konstante sind.

Betrachtet werden soll nur die der Mantelfläche der Temperaturmessplatte I gegenüberliegende Wand des Strahlungsschildes. Das heisst, es soll nur die von der Platte senkrecht emittierte Strahlung berücksichtigt werden.

Man erhält für 2o °C und einem $\Delta T = 1,5$ °C:

$$q_3 = 5,67.1o^{-12}.\pi.o,239\ (294,5^4-293^4)\ \frac{o,6.o,o45}{o,6+o,o45-o,6.o,o45}$$

$$= 2,74\ .\ 1o^{-5}\ \text{cal/sec.}$$

Für die übrigen Temperaturen liegen keine E-Werte vor. Hier werden zur Berechnung des Strahlungsverlustes die bei Zimmertemperatur gültigen E-Werte benutzt.
Es ergibt sich:

0 °C:	$q_3 = 2,o7\ .\ 1o^{-5}$ cal/sec	
-78 °C:	$q_3 = 1,39\ .\ 1o^{-5}$ cal/sec	bei jeweils $\Delta T = 1,5$ °C
-195 °C:	$q_3 = 5,2\ .\ 1o^{-7}$ cal/sec	

Wegen der geringen Dicke der Kristallplatten kann ihre seitliche Wärmeabstrahlung vernachlässigt werden.

Damit wird für die betrachteten Temperaturen der Wärmeverlust durch Thermoelementdrähte und Strahlung:

2o °C:	$q_2 + q_3 = 1,65\ .\ 1o^{-4}$ cal/sec
0 °C:	$q_2 + q_3 = 1,58\ .\ 1o^{-4}$ cal/sec
-78 °C:	$q_2 + q_3 = 1,74\ .\ 1o^{-4}$ cal/sec
-195 °C:	$q_2 + q_3 = 1,92\ .\ 1o^{-4}$ cal/sec.

Wärmeverlust durch das Füllgas

Die Apparatur ist bei allen Messungen mit Gas gefüllt. Der Wärmeverlust durch die Füllgase lässt sich nach einer von EUCKEN (1911) angegebenen Methode relativ genau ermitteln. Dabei wird die pro °C Temperaturdifferenz abgeleitete Wärmemenge $Q/\Delta T$ bei drei Gasen verschiedener Wärmeleitfähigkeit an einem schlecht wärmeleitenden Kristall gemessen. $Q/\Delta T$ ist dann eine Funktion der Wärmeleitfähigkeit λ_{Gas}. Die Messungen werden an einem Cäsium-aluminium-sulfat-Alaun bei 0 °C und Ölkontakt ausgeführt. Als Messgase werden Luft, Argon und Wasserstoff verwendet. Die Wärmeleitfähigkeiten sind auf die von Luft bei 0 °C als Einheit bezogen.

Argon	o,68 bei 0 °C
Luft	1,oo bei 0 °C
Wasserstoff	7,33 bei 0 °C.

Die Messungen ergaben:

a. Luftfüllung $\Delta T = 1{,}161\ ^{\circ}C$ $\quad Q/\Delta T = o{,}o1499\ cal/^{\circ}C$
$Q = o{,}o1741\ cal/sec$

b. Argonfüllung $\Delta T = 1{,}165\ ^{\circ}C$ $\quad Q/\Delta T = o{,}o1494\ cal/^{\circ}C$
$Q = o{,}o1741\ cal$

c. Wasserstoff-Füllung $\Delta T = 1{,}12o\ ^{\circ}C$ $\quad Q/\Delta T = o{,}o1554\ cal/^{\circ}C$
$Q = o{,}o1741\ cal/sec$

In der Abb. 8 ist $Q/\Delta T$ gegen λ_{Gas} abgetragen.

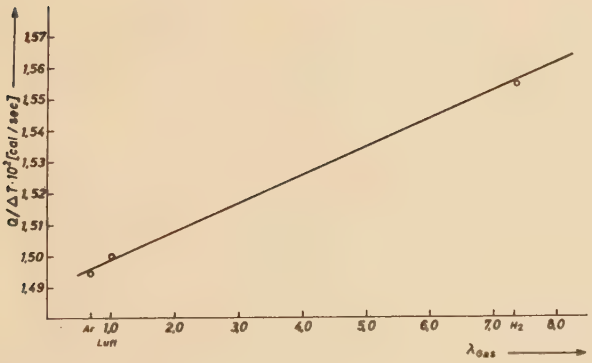

Abb. 8 Wärmemenge Q pro °C als Funktion der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase

$Q/\Delta T$ verläuft näherungsweise proportional zu λ_{Gas}. Der Proportionalitätsfaktor c ist die Steigung der Geraden. c lässt sich gemäss

$$(Q/\Delta T)_1 - c \cdot \lambda_{Gas\ 1} = (Q/\Delta T)_2 - c \cdot \lambda_{Gas\ 2} \qquad (26)$$

$$c = \frac{(Q/\Delta T)_2 - (Q/\Delta T)_1}{\lambda_{Gas\ 2} - \lambda_{Gas\ 1}} \qquad (27)$$

berechnen. Der Wärmeverlust durch das Füllgas ist damit $q_4 = c\ \lambda_{Gas}$. Die Berechnung von c ergibt:

a. aus den Messungen bei Luft und Wasserstoff
$c = 8{,}7 \cdot 1o^{-5}$ cal/sec °C

b. aus den Messungen bei Argon und Wasserstoff
$c = 9{,}o2 \cdot 1o^{-5}$ cal/sec °C.

Die Differenz zwischen den beiden c-Werten fällt wenig ins Gewicht, da eine Änderung von c um 1o Prozent die endgültigen Messergebnisse um weniger als 1 Prozent ändern würde. Für die Konstante wird bei allen Korrekturen der arithmetische Mittelwert der beiden Berechnungen benutzt:

$$c = 8{,}8 \cdot 1o^{-5} \text{ cal/sec °C.}$$

In der folgenden Tabelle sind die Werte für $c \cdot \lambda_{Gas}$ für die verschiedenen Messtemperaturen und die Gasfüllungen Luft und Wasserstoff eingetragen:

	-195 °C	-78 °C	0 °C	2o °C	
Luft	3,16	6,6o	8,82	9,5o $\cdot 1o^{-5}$	cal/sec °C
H_2	3,38	4,75	6,45	6,84 $\cdot 1o^{-4}$	cal/sec °C

Der gesamte Wärmeverlust durch Zuführungsdrähte, Strahlung und Füllgas ergibt sich damit

	-195 °C	-78 °C	0 °C	2o °C	
Luft	2,23	2,4o	2,46	2,6o . $1o^{-4}$	cal/sec °C
H_2	5,3o	6,49	8,o3	8,49 . $1o^{-4}$	cal/sec °C

Die pro sec und °C den Kristall durchfliessende Wärmemenge q_1 ergibt sich damit aus der gemessenen Heizleistung Q gemäss

$$q_1 = Q/\Delta T - \text{Korrektur} \qquad (28)$$

3.4.3. Fehlerdiskussion

Temperaturmessung

Wiederholte Nacheichungen des Differentialthermoelementes zeigten keine Abweichungen gegenüber der ersten Eichung. Der Fehler bei der Messung der Temperaturdifferenz zwischen den Messplatten ist deshalb vernachlässigbar klein.

Bestimmung der Heizleistung

Der Widerstand der Heizung wurde auf 1/1oo Ohm genau gemessen. Der Anzeigefehler des zur Ermittlung der Stromstärke verwendeten Multizet-Instrumentes ist mit 1 Prozent bei Gleichstrommessungen angegeben. Damit sind auch die Messungen der Heizleistung mit diesem Fehler behaftet.

Einfluss der Kontaktschicht

Der am Ölkontakt auftretende Temperaturabfall konnte sehr genau ermittelt werden. Bei den Messungen an den Alaunen ist er vernachlässigbar klein. Auch bei Kristallen, die ein grösseres Leitvermögen besitzen als die Alaune, liegt der Fehler nach der Korrektur weit unter 1 Prozent.

Etwas weniger genau ist die bei Gas als Kontaktmittel verwendete Korrektur. Wie die späteren Messungen zeigen, liegen die bei Luft und Wasserstoff erhaltenen Leitfähigkeitswerte der Alaune für alle Messtemperaturen immer sehr nahe beieinander. Auch bei -195 °C sind die Abweichungen nie grösser als einige Prozent. Für die Alaune ist

deshalb der durch das Korrekturverfahren bedingte Fehler sicherlich unbedeutend. Weiter oben wurde schon darauf hingewiesen, dass die Zuverlässigkeit der Gaskorrektur mit zunehmenden thermischen Leitvermögen der Kristalle abnimmt. Z.B. sind genaue Messungen an Alkalihalogeniden, die ein etwa zehnmal grösseres Wärmeleitvermögen als die Alaune besitzen, bei Verwendung von 2 bis 3 mm dicken Kristallplatten mit Hilfe der Gaskorrektur nicht möglich. In der vorliegenden Arbeit wurden bei -78 und -195 °C, wo dieses Verfahren allein angewandt werden konnte, nur Kristalle gemessen, bei denen die Gaskorrektur sinnvoll ist. Bei einigen besser wärmeleitenden Kristallen betragen die Abweichungen der bei verschiedenen Messungen erhaltenen Leitfähigkeitswerte bis zu 2 Prozent. Dieser Fehler kann jedoch als obere Schranke angesehen werden.

Wärmeverluste

Die Temperaturmessplatte I wird bei den Messungen nur um ΔT wärmer als die gesamte Messapparatur. Die durch das jeweilige Füllgas abgeführte Wärmemenge ist deshalb sehr klein. Die Unsicherheit der Berechnung der Wärmeverluste liegt unter 1 Prozent.

Randbedingungen

Die Annahme überall senkrecht zur Plattennormale stehender Isothermenflächen gilt nur für den Idealfall einer unendlich ausgedehnten Kristallplatte. Bei den Messungen des Wärmeleitvermögens erfahren die Isothermenflächen am Rand der Platte eine Krümmung, die von der seitlichen Wärmeableitung des Kristalls herrührt. Dadurch wird die Wärmeströmung an der Aussenseite der Kristallplatte inhomogen (siehe Abb.9) Die hierdurch hervorgerufene Störung fällt umso mehr ins Gewicht, je dicker die Kristallplatte im Vergleich zu ihrer an den beiden Temperaturmessplatten anliegenden Fläche ist.

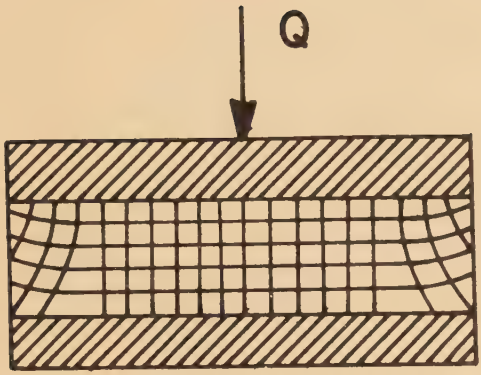

Abb. 9 Störung der Wärmeströmung am Rand der Probe

Um den Einfluss dieser Störung auf die Messresultate zu prüfen, wurde das Wärmeleitvermögen einer Kristallplatte bei verschiedener Dicke gemessen (siehe Vorversuche). Es zeigte sich, dass bei isotropen Platten mit einem Verhältnis von Durchmesser zu Dicke über 5 der Fehler unter 1 Prozent liegt.

Der gesamte relative Fehler der vorliegenden Messwerte (Einzelmessungen) wird damit auf etwa 3 Prozent geschätzt.
Über die Reproduzierbarkeit der Messungen siehe weiter unten.

3.5. Herstellung der Präparate

Alle Kristallscheiben wurden aus bestem Kristallmaterial herausgeschnitten, das von Herrn Dr. S. Haussühl hergestellt war. Der überwiegende Teil der Präparate wurde auf der Drehbank in Kreiszylinder von 2o mm Durchmesser abgedreht. Kristalle, die infolge ihrer ausgeprägten Spaltbarkeit oder weil sie bei Zimmertemperatur nicht stabil sind und eine Bearbeitung auf der Drehbank unter normalen Bedingungen nicht erlauben, wurden von Hand auf den gewünschten Durchmesser

abgeschliffen. Anschliessend wurden die beiden gegenüberliegenden Flächen mittels Korundpulver (mittlere Körnung etwa 3 µ) plangeschliffen. Dabei betrug die Abweichung von der Planparallelität der an den Temperaturmessplatten anliegenden Kristallflächen höchstens einige µ. Der grösste Teil der zu untersuchenden Kristalle stand aus früheren Messungen von Herrn Dr. S. Haussühl schon in der gewünschten Form zur Verfügung.

Einige Kristalle waren zu klein, um aus ihnen Scheiben von 2o mm Durchmesser herstellen zu können. Mit Hilfe eines geeigneten Korrekturverfahrens sind auch an kleineren Kristallscheiben zuverlässige Messungen möglich (siehe Vorversuche).

Bei den Alkalihalogeniden und den Alaunen war keine bestimmte Orientierung der Platten nötig. Bei den anisotropen Kristallen wurden die Schnitte im allgemeinen so orientiert, dass die Plattennormale parallel zu einer der kristallographischen Hauptachsen lag. Bei Kristallen des hexagonalen, tetragonalen und trigonalen Systems waren zur Bestimmung des Leitfähigkeitsellipsoides zwei, im rhombischen System drei verschiedene Schnitte zu messen. Monokline und trikline Substanzen wurden nicht untersucht.

Die Alaune werden in der von HAUSSÜHL (1961) benutzten Schreibweise abgekürzt:

Chemische Zusammensetzung	vollständige Schreibweise	abgekürzte Schreibweise
z.B.		
$K\ Al\ (SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$	Kalium-aluminium-sulfat-dodekahydrat	K-Al-S-Dh
oder		
$Cs\ Al\ (SeO_4)_2 \cdot 12\ D_2O$	Cäsium-aluminium-selenat-dodeka-deuterat	Cs-Al-Se-Dd

3.6. Beispiel einer Messung

Tabelle 2 gibt die vollständige Auswertung der Messungen am Beispiel des K-Al-S-Dh-Alauns wieder. In den übrigen Tabellen sind nur die Dicke der Präparate, die Messtemperaturen, die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Temperaturmessplatten, sowie das korrigierte Wärmeleitvermögen eingetragen. Sind für eine Messtemperatur zwei Temperaturdifferenzen angegebene, gehört die erste zur Messung mit Luft, die zweite zur Messung mit Wasserstoff als Kontaktgas. Wurde Paraffinöl als Kontaktmittel verwendet, ist nur eine Temperaturdifferenz aufgeführt. Bei den anisotropen Kristallen ist zusätzlich die Orientierung der Kristallplatte eingetragen.

Zur besseren Übersicht sind sämtliche Wärmeleitfähigkeitswerte mit dem Faktor $1o^3$ multipliziert. Die Wärmeleitfähigkeit λ ist also in $1o^3$ cal/sec cm ^oC angegeben.

K - Al - S - Dh

D = 2,99 mm

Messtemp. °C	ΔT	$Q/\Delta T \cdot 10^2$	$q_1 \cdot 10^2$	Gasfüllung der Messzelle	Korrektur	%	$\lambda_{unkorr} \cdot 10^3$	$\lambda_{korr} \cdot 10^3$
20	1,205	1,545	1,521	Luft	Öl		-	1,447
0	1,067	1,632	1,609	Luft	Öl		-	1,531
-78	1,138	1,493	1,469	Luft		4,2	1,398	1,459
	1,067	1,592	1,520	Wasserstoff		0,9	1,446	
-195	1,075	1,592	1,570	Luft		4,4	1,494	1,546
	1,025	1,670	1,618	Wasserstoff		0,4	1,540	

Tabelle 2 Beispiel für die vollständige Auswertung der Messungen

4. Ergebnisse

4.1. Vorversuche

4.1.1. Abhängigkeit des Leitvermögens von der Dicke der Kristallplatten

Um den Einfluss der Plattendicke auf die Messergebnisse zu prüfen, wurden Messungen an einem NH_4-Al-S-Dh-Alaun bei 0°C und Paraffinöl-Kontakt durchgeführt. Es ergaben sich für verschiedene Dicken folgende Leitfähigkeitswerte:

Dicke (mm)	$\lambda \cdot 10^3$
3,85	1,580
2,97	1,568
2,39	1,567
1,91	1,565
0,86	1,567

Die grösste Abweichung beträgt 1 Prozent. Da die Kristallplatten der Alaune nicht dicker als 3,5 mm sind, ist anzunehmen, dass die Abweichung auch bei den übrigen Messungen an den Alaunen nicht grösser ist. Für die Messungen an den Alkalihalogeniden wurden im allgemeinen dickere Präparate verwandt. Da das Wärmeleitvermögen derselben jedoch beträchtlich grösser ist, fällt die Plattendicke noch weniger ins Gewicht.

4.1.2. Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperaturdifferenz

Es war zu erwarten, dass auch die jeweilige Temperaturdifferenz zwischen den beiden Temperaturmessplatten einen gewissen Einfluss auf die Messungen ausübt. Zur Prüfung wurde das thermische Leitvermögen des gleichen Kristalls wie oben bei verschiedener Heizstromstärke gemessen. Die Dicke der Kristallplatte betrug 2,39 mm, die Messtemperatur 0 °C. Als Kontaktmittel wurde ebenfalls Paraffinöl verwendet.

Es ergaben sich folgende Werte:

$\Delta T\ ^{o}C$	$\lambda . 10^{3}$
o,375	1,565
o,836	1,567
1,o78	1,561
1,55o	1,561

Der Einfluss der Temperaturdifferenz auf die Messungen kann demnach vernachlässigt werden.

4.1.3. Abhängigkeit des thermischen Leitvermögens vom Realbau

Es war anzunehmen, dass der unterschiedliche Realbau verschiedener Individuen einer Kristallart sich im Wärmeleitvermögen äussern würde. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, wurden Präparate von verschiedenen Einkristallen derselben Kristallart bei 0 °C und Paraffinölkontakt gemessen. Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Messergebnisse wieder:

Kristallart	Individuum	Dicke (mm)	$\Delta T\ ^{o}C$	$\lambda . 10^{3}$	
K-Al-S-Dh	I	2,99	1,o76	1,531	
	II	3,36	o,367	1,531	
NH_4-Al-S-Dh	I	2,39	o,836	1,567	
	II	2,96	1,o25	1,578	
	III	2,23	o,491	1,565	
NH_3CH_3-Al-S-Dh	I	2,o9	o,876 o,865	1,296	bei Gas als Kontaktmittel
	II	2,49	o,647	1,322	
	III	2,25	o,595	1,3o1	

Tabelle 3 Einfluss des Realbaus auf das Wärmeleitvermögen

Auf Grund der guten Übereinstimmung ist anzunehmen, dass diese Kristalle einen vergleichbaren Realbau besitzen, der die Wärmeleitung

nur unwesentlich beeinflusst. Die gesamte Gruppe der Alaune wird sich in dieser Hinsicht ähnlich verhalten.

4.1.4. Messungen an kleinen Präparaten

Von SRINIVASAN (1955) wurde ein Verfahren angegeben, das auch zuverlässige Messungen an Kristallplatten mit Durchmessern unter 2o mm erlaubt. Der Gedanke ist der folgende:

In erster Näherung kann der nicht vom Kristall, sondern von Gas bedeckte Teil der beiden Temperaturmessplatten als ein Stück des Präparates mit einem anderen Wärmeleitvermögen betrachtet werden. Die Korrektur für den Wärmeübergang durch die Gaslücke lässt sich folgendermassen bestimmen: λ_1 sei das Wärmeleitvermögen der Gaslücke, F_1 die nicht vom Kristall bedeckte Fläche. λ_2 sei das Leitvermögen des Kristalls und F_2 dessen Querschnitt. Damit gilt für den Wärmestrom durch Gaslücke und Kristall:

$$Q = \lambda_1 F_1 \frac{\Delta T}{d} + \lambda_2 F_2 \frac{\Delta T}{d} \qquad (29)$$

wobei d die Dicke des Kristalls und der Gaslücke ist. Das Leitvermögen der Probe ergibt sich aus

$$\lambda = \frac{Q\, d}{F_2\, \Delta T} \,. \qquad (3o)$$

Dieses ist jedoch grösser als das tatsächliche λ_2 des Kristalls, für das gilt

$$\lambda_2 = \lambda - \frac{F_1}{F_2} \lambda_1 \qquad (31)$$

Das Korrekturglied $\frac{F_1}{F_2} \lambda_1$ muss zur Bestimmung des tatsächlichen thermischen Leitvermögens des Kristalls von λ abgezogen werden. Hierzu ist die Kenntnis von λ_1 erforderlich, das aus einer Messreihe bei O °C und Paraffinölkontakt mit einer 2,23 mm dicken Kristallplatte von NH_4-Al-S-Dh-Alaun bei verschiedenen Querschnitten gewonnen wurde. Für die verschiedenen Querschnitte ergeben sich folgende Wärmeleitfähigkeitswerte:

$\frac{F_1}{F_2}$	$\Delta T\ ^{o}C$	$\lambda . 1o^3$
o	o,491	1,565
o,o8	o,525	1,593
o,25	o,589	1,631
o,38	o,644	1,652

In der untenstehenden graphischen Darstellung ist das gemessene λ gegen das Verhältnis F_1/F_2 abgetragen.

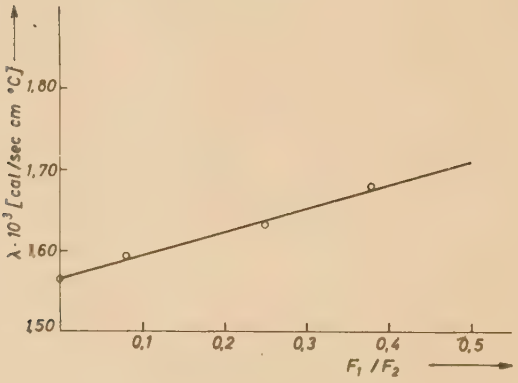

Abb. 1o Wärmeleitfähigkeit λ als Funktion des Verhältnisses F_1/F_2

Der Proportionalitätsfaktor λ_1 ist die Steigung der Geraden. Diese Korrektur kann für alle beliebigen Objekte benutzt werden, deren Dicke $\approx$ 2,23 mm beträgt.

4.1.5. Reproduzierbarkeit der Messungen

Wie die Voruntersuchungen ergeben, liegt die Reproduzierbarkeit der Messungen mit Paraffinöl als Kontaktmittel bei etwa ± 1 Prozent. Die Reproduzierbarkeit bei Gas als Kontaktmittel ist etwas ungenauer. Bei verschiedenen Messungen an 5 Alaunen lagen die maximalen Differenzen der verschiedenen Messwerte jedoch unter ± 2 Prozent.

4.2 Alkalihalogenide

Die Messungen wurden bei den Alkalihalogeniden mit Ausnahme von NaCl auf 2o und O °C beschränkt; dort konnte Paraffinöl als Kontaktmittel benutzt werden. Versuche bei -78 und -195 °C mit Gaskontakt ergaben an 2 bis 3 mm dicken Präparaten viel zu kleine Leitfähigkeitswerte, d.h. der Wärmewiderstand der Gaskontaktschicht war auch bei Wasserstoffüllung wesentlich grösser als derjenige des Kristalls. Um sinnvolle Messergebnisse zu erhalten, müssten die Alkalihalogenidproben einige Zentimeter dick sein. Da der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der Untersuchung der schlecht wärmeleitenden Alaune lag, war an die Messung so dicker Präparate bei der Konstruktion der Apparatur nicht gedacht. Messungen bei -78 und -195 °C wurden nur an einer 25,o4 mm dicken NaCl-Platte ausgeführt.

Die folgende Tabelle enthält die eigenen Messergebnisse der untersuchten Alkalihalogenide und zum Vergleich die Werte anderer Autoren.

Da für 2o °C keine Literaturdaten vorliegen, wurden diese aus den von EUCKEN (1911) bei 1oo und O °C erhaltenen Werte unter Annahme eines linearen Verlaufs extrapoliert.

Tabelle 4 Messung der Wärmeleitfähigkeit der Alkalihalogenide

Eigene Werte				Literaturwerte			
Kristall	Meßtemp. °C	ΔT °C	$\lambda . 10^3$	Meßtemp. °C	$\lambda . 10^3$	Beschaffenheit der untersuchten Substanz	Autoren
NaF	2o	o,155	39,44				
D=11,45 mm	0	o,133	46,14	0	25,2o	Presskörper	EUCKEN und KUHN (1928)
NaCl				26	15,1	Kristall	SRINIVASAN (1955)
D=25,o4	2o	o,58o	15,94	2o	15,64 extrapol.	Kristall	EUCKEN (1911)
	0	o,17o	16,38	0	16,67	Kristall	EUCKEN (1911)
					21,28	Kristall (aus d.Schmelze)	EUCKEN und KUHN (1928)
					22,83	Kristall (aus d.Lösung)	EUCKEN und KUHN (1928)
					18,69	Presskörper	EUCKEN und KUHN (1928)
	-78	o,426 o,41o	31,61	-78	24,25	Kristall	EUCKEN (1911)
	-195	o,221 o,21o	63,9o	-19o	63,6	Kristall	EUCKEN (1911)
					38,o	Kristall (aus d.Schmelze)	EUCKEN und KUHN (1928)
					37,8	Kristall (aus d.Lösung)	EUCKEN und KUHN (1928)
					37,2	Presskörper	EUCKEN und KUHN (1928)
KCl				26	15,9	Kristall	SRINIVASAN (1955)
D=2,94 mm	2o	1,275	15,71	2o	15,69 extrapol.	Kristall	EUCKEN (1911)
	0	1,141	16,o9	0	16,65	Kristall	EUCKEN (1911)
					17,98	Natürlicher Kristall	EUCKEN und KUHN (1928)
					21,o2	Presskörper	EUCKEN und KUHN (1928)
					24,21	Presskörper	EUCKEN und KUHN (1928)
					22,o7	Kristall (aus d.Schmelze)	EUCKEN und KUHN (1928)
KBr				26	6,98	Kristall	SRINIVASAN (1955)
D=2,67	2o	o,8oo	6,877				
	0	1,o52	6,4o2	0	8,73	Presskörper	EUCKEN und KUHN (1928)

Forts. Tabelle 4

Eigene Werte				Literaturwerte			
Kristall	Meßtemp. °C	ΔT°C	$\lambda . 10^3$	Meßtemp. °C	$\lambda . 10^3$	Beschaffenheit der untersuchten Substanz	Autoren
KJ				26	5,00	Kristall	SRINIVASAN (1955)
D=1,96 mm	20	1,440	4,727				
	0	0,122	5,585	0	7,31	Presskörper	EUCKEN und KUHN (1928)
RbCl	20	0,256	5,331				
D=2,51 mm	0	0,250	5,988	0	4,73	Presskörper	EUCKEN und KUHN (1928)
RbBr	20	0,328	9,124				
D=5,51 mm	0	0,290	10,29	0	9,07	Presskörper	EUCKEN und KUHN (1928)
RbJ	20	0,229	5,084				
D=2,14 mm	0	0,200	5,823	0	7,74	Presskörper	EUCKEN und KUHN (1928)

Die Messergebnisse der vorliegenden Arbeit stimmen im allgemeinen befriedigend mit denen von EUCKEN (1911) und SRINIVASAN (1955) überein. Dagegen zeigen die von EUCKEN und KUHN (1928) angegebenen Werte zum Teil recht erhebliche Abweichungen gegenüber den übrigen Daten.

4.3. Anisotrope Kristalle

Anisotrope Substanzen können mit der hier benutzten Messmethode prinzipiell genau so gemessen werden wie kubische Kristalle. Es war jedoch anzunehmen, dass die Dicke der Kristallplatten einen Einfluss auf die Messergebnisse ausübt. Zur Prüfung wurden je zwei verschieden dicke Hauptschnitte des rhombisch holoedrisch kristallisierenden Calciumformiates bei 2o°C und Paraffinölkontakt gemessen.

Schnitt	Dicke (mm)	$\lambda \cdot 1o^3$
(100)	3,14	3,214
	1,o3	3,2o6
(001)	2,61	2,362
	1,o3	2,352

Die Messungen an den dünneren Proben ergaben etwas kleinere Wärmeleitfähigkeitswerte. Die Abweichungen liegen jedoch unter 1 Prozent. Damit ist ein Fehler, der durch die Verwendung verschieden dicker Präparate bedingt sein könnte, bei den Messungen an den anisotropen Substanzen nicht zu befürchten.

In Tabelle 5 sind die Messungen an sämtlichen untersuchten anisotropen Kristallen zusammengestellt.

Tabelle 5 Messungen der Wärmeleitfähigkeit an anisotropen Kristallen

Substanz	Kristall-klasse	Schnitt	Messtemp. °C	ΔT °C	$\lambda_{korr} \cdot 10^3$
Ca-Formiat	mmm	(100)	20	0,537	3,214
		D=3,14 mm	0	0,425	4,068
			-78	0,411 0,383	4,406
			-195	1,830 1,395	3,462
		(010)	20	0,742	1,339
		D=1,80 mm	0	0,527	1,885
			-78	0,413 0,382	2,548
			-195	0,296 0,262	3,771
		(001)	20	0,607	2,362
		D=2,61 mm	0	0,562	2,554
			-78	0,460 0,426	3,301
			-195	0,469 0,415	3,410
		(101)	20	0,264	2,712
		D=1,30 mm	0	0,233	3,080
			-78	0,250 0,222	3,193
			-195	Infolge der geringen Dicke des Präparates nahm hier die Gaskorrektur unzulässig hohe Werte an, die eine verlässliche Berechnung der Wärmeleitfähigkeit nicht erlaubten.	
Cd-Formiat	mmm				
		Diese Kristallart besitzt unterhalb -78 °C offenbar einen Umwandlungspunkt, da eine (010)-Platte nach einer Messung bei -195 °C zerbrochen war. Deshalb wurde bei Cd-Formiat auf Untersuchungen bei -195 °C verzichtet.			
		(100)	20	0,950	1,440
		D=2,50 mm	0	0,852	1,608
			-78	0,818 0,769	1.726

Fortsetzung Tabelle 5

Substanz	Kristall-klasse	Schnitt	Messtemp. °C	ΔT °C	$\lambda_{korr} \cdot 10^3$
Cd-Formiat	mmm	(o1o)	2o	o,859	o,918
		D=1,44 mm	0	o,785	1,oo6

Die Messung bei -195 °C, während der dieses Präparat zerbrach, erfolte vor der bei -78 °C. Da kein weiterer (o1o)-Schnitt zur Verfügung stand, konnte das thermische Leitvermögen bei dieser Temperatur für diesen Schnitt nicht ermittelt werden.

	(oo1)	2o	o,719	o,916
	D=1,2o mm	0	o,549	1,2o1
		-78	o,398 o,39o	1,o38

Kaliumdi-hydrogen-phosphat	$\bar{4}2m$	(1oo)	2o	o,323	4,254
		D=2,49 mm	0	o,327	4,2o2
			-78	o,44o o,426	3,117
			-195	o,391 o,316	4,354
		(oo1)	2o	o,416	3,254
		D=2,56 mm	0	o,392	3,454
			-78	o,532 o,526	2,475
			-195	o,341 o,295	4,567

Guanidin-Aluminium-Sulfat-Hexa-hydrat	$\bar{3}m$	(1oo)	2o	o,565	3,918
		D=7,53 mm	0	o,6oo	3,685

Der Durchmesser dieses Präparates betrug nicht genau 2o mm, da bei der Bearbeitung kleine Risse am Rand der Platte auftraten. Die Messungen dürften daher mit einem Fehler von etwa 3 Prozent behaftet sein. Da ein Zerspringen des Kristalls zu befürchten war, wurden die Messungen nicht auf tiefe Temperaturen ausgedehnt.

	(oo1)	2o	o,874	1,19o
	D=1,9o mm	0	o,815	1,277
		-78	o,785 o,75o	1,358
		-195	o,675 o,65o	1,561

Fortsetzung Tabelle 5

Substanz	Kristall-klasse	Schnitt	Messtemp. °C	ΔT °C	$\lambda_{korr} \cdot 10^3$
Natrium-nitrat	$\bar{3}m$	(100)	20	0,402	3,925
		D=2,86 mm	0	0,367	4,298
		(001)	20	0,273	5,120
		D=2,53 mm	0	0,245	5,705
Silber-Sulfat-Tetra-ammoniakat	$\bar{4}2m$	(100)	20	1,188	0,922
		D=2,01 mm	0	0,931	1,181
		(001)	20	0,661	1,620
		D=1,95 mm	0	0,592	1,809

Vergleichswerte sind in der Literatur nur für Kaliumdihydrogenphosphat bei höheren Temperaturen zu finden. McCARTHY und BALLARD (1951) erhielten folgende Leitfähigkeitswerte:

Schnitt	Messtemp. °C	$\lambda \cdot 10^3$
(100)	46	3,2
	74	4,2
(001)	39	2,9
	77	3,1

Die Messungen erfolgten nach dem Relativverfahren. Als Vergleichssubstanz diente Pyrex-Glas. Die Übereinstimmung mit den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Werten ist befriedigend.

4.4. Alaune

Bei den Alaunen mit komplexem einwertigen Kation wurden die Messungen auf 2o und 0°C beschränkt, da die meisten dieser Kristalle bei tiefen Temperaturen nicht stabil sind.

Tabelle 6 Messungen der Wärmeleitfähigkeit an den Alaunen

	Messtemp. °C	ΔT °C	$\lambda_{korr.} \cdot 10^3$
Na-Al-S-Dh	2o	1,oo4	1,591
D=2,92 mm	0	o,94o o,935	1,654
	-78	o,988 o,97o	1,572
	-195	o,485 o,475	3,25o
K-Al-S-Dh	2o	1,2o5	1,446
D=2,99 mm	0	1,o67	1,531
	-78	1,138 1,o67	1,459
	-195	1,o75 1,o25	1,546
K-Al-S-Dd	2o	o,649	1,853
D=3,5o mm	0	o,627	1,918
	-78	o,769 o,712	1,646
	-195	o,62o o,6oo	1,938
K-Al-Se-Dh	2o	1,227	1,257
D=2,83 mm	0	1,o35	1,493
	-78	o,951 o,86o	1,736
	-195	o,84o o,737	2,o48
K-Cr-S-Dh	2o	1,194	1,547
D=3,39 mm	0	1,186	1,558
	-78	o,382 o,365	1,735
	-195	1,41o 1,365	1,979

Fortsetzung Tabelle 6

	Messtemp. °C	$\triangle T$ °C	$\lambda_{korr} \cdot 10^3$
K-Fe-S-Dh	0	0,576	1,648
D=2,76 mm	-78	0,736 0,715	1,278
Der Kristall zeigte drei Risse, die sich während der Messungen etwas vergrösserten. Die Risse lagen parallel zur Plattennormale	-195	0,695 0,675	1,355
K-Ga-S-Dh	20	1,145	1,376
D=2,88 mm	0	1,025	1,540
	-78	1,096 1,061	1,405
	-195	1,025 0,975	1,570
Rb-Al-S-Dh	20	1,285	1,462
D=3,23 mm	0	1,209	1,457
	-78	1,051 1,010	1,658
	-195	1,014 0,950	1,807
Rb-Al-Se-Dh	20	1,198 1,175	1,390
D=3,09 mm	0	1,105 1,078	1,518
	-78	0,895 0,866	1,862
	-195	0,856 0,770	2,157
Rb-Ga-S-Dh	20	0,634 0,616	1,637
D=3,04 mm	0	0,678 0,642	1,580
	-18	0,683	1,508
	-36	0,685	1,504
	-54	0,710	1,449
	-70	0,740	1,391
	-78	1,140 1,125	1,405
	-195	0,861 0,802	1,990

Fortsetzung Tabelle 6

	Messtemp. °C	ΔT °C	$\lambda_{korr.} \cdot 10^3$
Rb-Ga-Se-Dh	2o	1,3oo 1,257	1,277
D=3,o6 mm	0	1,291 1,212	1,328
	-78	1,o57 1,oo6	1,581
	-195	o,85o o,828	1,965
Cs-Al-S-Dh	2o	o,625	1,617
D=1,84 mm	0	o,575	1,761
	-78	o,483 o,468	2,o91
	-195	o,443 o,394	2,544
Cs-Al-Se-Dh	2o	1,298	1,391
D=3,32 mm	0	1,153	1,589
	-78	o,945 o,93o	1,842
	-195	o,852 o,8o1	2,188
Cs-V-S-Dh	2o	o,463	2,137
D=2,87 mm	0	o,482	2,o54
	-78	o,415 o,39o	2,5o6
	-195	o,36o o,335	2,9o3
Cs-Fe-S-Dh	2o	o,587	1,793
D=3,o7 mm	0	o,55o	1,915
	-78	o,833 o,77o	2,1o5
	-195	1,699 1,5oo	3,o85
Cs-Ga-S-Dh	2o	o,89o	1,678
D=2,73 mm	0	o,77o	1,945
	-78	o,689 o,66o	2,185
	-195	o,725 o,632	2,34o

Fortsetzung Tabelle 6

	Messtemp. °C	ΔT °C	$\kappa_{korr} \cdot 10^3$
Cs-Ga-Se-Dh	2o	1,o65	1,419
D=2,77 mm	0	o,9o2 o,884	1,672
	-78	o,799 o,79o	1,845
	-195	o,8oo o,78o	1,89o
Cs-In-S-Dh	2o	o,6o4	1,736
D=3,o5 mm	0	o,553	1,899
	-78	o,484 o,467	2,193
	-195	o,4o9 o,383	2,684
Tl-Al-S-Dh	2o	1,2o5	1,261
D=2,61 mm	0	1,o15	1,4o4
	-78	1,o46 1,o35	1,312
	-195	1,237 1,224	1,124
Tl-Al-S-Dd	2o	o,616	1,674
D=3,oo mm	0	o,581	1,776
	-78	o,76o o,715	1,395
	-195	o,816 o,799	1,273
Tl-Ga-S-Dh	2o	o,513	1,155
D=1,72 mm	0	o,482	1,231
	-78	o,582 o,525	1,121
	-195	o,74o o,712	o,799
NH_4-Al-S-Dh	2o	1,18o	1,47o
D=2,97 mm	0	1,o35	1,568
NH_4-Al-Se-Dh	2o	1,268 1,22o	1,334
D=3,o7	0	1,263 1,213	1,351

Fortsetzung Tabelle 6

	Messtemp. °C	Δ T °C	$\lambda_{korr} \cdot 10^3$
NH_4-V-S-Dh	0	1,22o	1,634
D=2,63 mm			
$\frac{F_1}{F_2}$ = o,185			
NH_4-Ga-S-Dh	2o	o,98o	1,271
D=2,28 mm	0	o,81o	1,543
NH_4-Ga-Se-Dh	2o	1,2oo	1,366
D=3,o1 mm	0	1,o14	1,622
NH_4-In-S-Dh	0	o,457	1,419
D=1,88 mm			
NH_3CH_3-Al-S-Dh	2o	o,957 o,948	1,181
D=2,o9 mm	0	o,876 o,865	1,296
NH_3CH_3-Al-Se-Dh	2o	1,228	1,312
D=2,96 mm	0	1,o55	1,532
NH_3CH_3-Fe-S-Dh	0	o,494	1,56o
D=2,1o mm			
$\frac{F_1}{F_2}$ = o,o65			
N_2H_5-Al-S-Dh	2o	o,982	1,335
D=2,4o mm	0	o,923	1,422
NH_3OH-Al-S-Dh	2o	1,o15	1,539
D=2,86 mm	0	1,o78	1,448

Schliesslich seien die aus der Literatur bekannten Werte den in dieser Arbeit erhaltenen gegenübergestellt:

	Messtemp. °C	eigener Wert $\lambda \cdot 10^3$	Messtemp. °C	Literaturwert $\lambda \cdot 10^3$	Autoren
K-Al-S-Dh	20	1,446	26	1,41	SRINIVASAN (1955)
	0	1,531	0	4,74	EUCKEN und KUHN (1928)
	-195	1,546	-190	2,96	EUCKEN und KUHN (1928)
K-Cr-S-Dh	20	1,547			
	0	1,558	0	4,26	EUCKEN und KUHN (1928)
	-195	1,979	-190	2,42	EUCKEN und KUHN (1928)
NH_4-Al-S-Dh	20	1,470	26	1,28	SRINIVASAN (1955)

Die Übereinstimmung ist nur beim K-Al-S-Dh-Alaun bei 20 °C befriedigend. Merkwürdig hohe Werte erhielten EUCKEN und KUHN (1928) bei 0 °C an K-Al-S-Dh und K-Cr-S-Dh. Bei -195 °C fanden sie kleinere Warmeleitfähigkeiten als bei 0 °C, d.h. die Wärmeleitfahigkeit dieser beiden Alaune besitzt ihren Messungen zufolge einen positiven Temperaturkoeffizienten. Dies steht im Widerspruch zu den Messungen der vorliegenden Arbeit. Darauf soll in der Diskussion näher eingegangen werden.

5. Diskussion

5.1. Alkalihalogenide

Tab. 7 enthält die Wärmeleitfähigkeitswerte der untersuchten Alkalihalogenide, sowie die physikalischen Eigenschaften, die nach der DEBYEschen Theorie und des Ansatzes von DUGDALE und MacDONALD mit dem thermischen Leitvermögen im Zusammenhang stehen.

Tabelle 7 Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und anderen physikalischen Eigenschaften der Alkalihalogenide. (Alle Werte gelten für 2o °C.)

	$\cdot 10^3$	Mittl. Ausbreit. Geschw. $\bar{v}$ 10^5 cm/sec	C' 10^5 cal/cm² sec °C	$l_o \cdot 10^{-6}$ cm	Spez. Wärme c_v cal/cm³ °C	Kompress. K 10^{12} cm³/erg	Volumenausdehng. 10^6/°C
NaF	39,44	1,346	o,24	1,62	o,72	2,o6	89,4
NaCl	15,94	1,o73	o,11	1,45	o,43	3,97	1o9,2
KCl	15,71	o,947	o,o75	2,o9	o,32	5,5o	1o6,5
KBr	6,87	o,739	o,o45	1,53	o,28	6,45	1o5,5
KJ	4,727	o,613	o,o24	1,97	o,22	8,o7	114,o
RbCl	5,331	o,731	o,o42	1,27	o,28	6,16	1o4,4
RbBr	9,124	o,629	o,o38	2,4o	o,24	7,25	1o3,8
RbJ	5,o84	o,544	o,o28	1,81	o,2o	9,oo	11o,7

Die Daten entstammen folgenden Quellen: Dichten und elastische Konstanten, nach denen $\bar{v}$ berechnet wurde, sowie Kompressibilität von HAUSSÜHL (1958). Spezifische Wärme von LANDOLT-BÖRNSTEIN (1923). Volumenausdehnung von TROST (1963).

Aus Tab. 7 ist folgendes zu entnehmen:
Die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit $\bar{v}$ der thermisch angeregten akustischen Wellen und die spezifische Wärme c_v sind in der Reihe der Alkalihalogenide ähnlich abgestuft wie die Wärmeleitfähigkeit λ . Nur bei RbBr ist eine Abweichung festzustellen, das trotz kleinerem $\bar{v}$ und c_v eine grössere Wärmeleitfähigkeit besitzt als RbCl. Dies ist verständlich, da bei RbBr der Massenunterschied der Bausteine sehr viel kleiner und damit die mittlere freie Weglänge grösser ist als bei RbCl. Dasselbe gilt für die Kompressibilität der Alkalihalogenide, die bis auf RbBr umgekehrt proportional der Wärmeleitfähigkeit verläuft. Die

Wärmeleitfähigkeit ist nur in den Reihen mit festem Kation umgekehrt proportional zur Volumenausdehnung. Diese Beziehung gilt nicht allgemein für die Reihe der Alkalihalogenide, wie DUGDALE und MacDONALD annehmen. Denn dann müsste z.B. RbCl ein grösseres Wärmeleitvermögen besitzen als NaCl und KCl.

[1] Der Ausdruck $\frac{m_1/m_2}{(1 + m_1/m_2)^2 + c}$ (m_1, m_2 Massen der Bausteine, c vom Massenverhältnis linear abhängiger Parameter) stellt die einfachste symmetrische Funktion dar, die bei Berücksichtigung nichtzentraler Stösse den Wirkungsgrad der Energieübertragung bei Stossprozessen näherungsweise beschreibt. In Anlehnung an die DEBYEsche Formel lässt sich nun zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit folgender Ansatz machen

$$\lambda = l_o \overbrace{\left(\bar{v}\, c_v \frac{m_1/m_2}{(1 + m_1/m_2)^2 + c} \right)}^{c'} \qquad (32)$$

wobei l_o ein temperaturabhängiger Faktor mit der Dimension einer Länge ist. Um die Gültigkeit der Formel zu prüfen, wurde c' in O-ter Näherung (c = O) berechnet und der Faktor l_o an Hand der Messwerte ermittelt (siehe Tab. 7). Dabei stellte sich heraus, dass die grösste Abweichung von dem aus allen l_o-Werten gebildeten Mittelwert nur etwa 3o Prozent (RbCl) beträgt. Diese halbempirische Formel bietet damit eine überraschend gute Möglichkeit zur Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit der Alkalihalogenide. Ob diese Formel auch für andere isotype Kristallreihen anwendbar ist, bedarf der weiteren Prüfung.

5.2. Anisotrope Kristalle

Nach HAUSSÜHL [2] besteht bei hinreichend grosser Anisotropie zwischen dem Wärmeleitvermögen λ und der mittleren Ausbreitungsgeschwindigkeit $\bar{v}$ der akustischen Wellen in verschiedenen Richtungen i und j

---

[1] Freundlicher Hinweis von Herrn Dr. S. HAUSSÜHL

[2] HAUSSÜHL, S.: Vortrag auf der Jahresversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Wien (1963)

die Korrelation: $\lambda_i < \lambda_j$, wenn $\bar{v}_i < \bar{v}_j$. Den grössten Beitrag zur mittleren Ausbreitungsgeschwindigkeit in einer bestimmten Richtung liefert die Wellengeschwindigkeit der sich in dieser Richtung ausbreitenden Longitudinalwelle. Die longitudinale Wellengeschwindigkeit v ist mit der zugehörigen elastischen Konstanten und der Dichte ϱ des Kristalls gemäss $v^2 = c/\varrho$ verknüpft.

Die Kenntnis der elastischen Konstanten bietet damit eine Möglichkeit zur Abschätzung der Anisotropie des Wärmeleitvermögens.

Tabelle 8 Thermische Leitfähigkeiten und longitudinale Wellengeschwindigkeiten in Richtung der kristallographischen Hauptachsen
(Obere Reihe $\lambda \cdot 10^3$. Untere Reihe $v_{long.}$ in 10^5 cm/sec. Die Werte gelten für 20 °C.)

	Kristallklasse	[100]	[010]	[001]
Ca-Formiat	mmm	3,214 1,563	1,335 1,101	2,362 1,325
Cd-Formiat	mmm	1,440 1,227	0,918 0,788	0,916 1,113
Natriumnitrat	$\bar{3}$m	3,925 1,583		5,120 1,204
Guanidin-aluminium-sulfat-hexahydrat	$\bar{3}$m	3,918 1,574		1,190 0,877
Kaliumdihydrogen-phosphat	$\bar{4}$2m	4,254 1,750		3,254 1,553
Silbersulfat-Tetraammoniakat	$\bar{4}$2m	0,922 1,109		1,620 1,240

Die zur Berechnung der longitudinalen Wellengeschwindigkeiten nötigen Dichten und elastischen Konstanten stammen für Calcium- und Cadmiumformiat von HAUSSÜHL (1963), für Guanidin-aluminium-sulfat-hexahydrat und für Silbersulfattetraammoniakat gleichfalls von HAUSSÜHL (1959), bzw. HAUSSÜHL (1960). Die elastischen Konstanten für Natriumnitrat und Kaliumdihydrogenphosphat wurden dem Verfasser freundlicherweise von Herrn Dozent Dr. S. HAUSSÜHL mündlich mitgeteilt. Die Dichten für die beiden letztgenannten Kristallarten wurden dem Tabellenwerk von LANDOLT-BÖRNSTEIN (1923) entnommen.

Wie man Tab. 8 entnehmen kann, ist die obige Korrelation bei allen untersuchten anisotropen Kristallen mit Ausnahme von Natriumnitrat erfüllt. Die Abweichung des Natriumnitrats lässt sich aus der starken Anisotropie der Schalldispersion der NO_3-Gruppe erklären.

Bei den beiden isotypen Formiaten führt der diadoche Ersatz von Ca durch das etwa dreimal schwerere Cd zu einer grösseren Massendifferenz der Bausteine. Damit ist bei Cadmiumformiat eine kleinere Wärmeleitfähigkeit als bei Calciumformiat zu erwarten. Dies wird durch die Messungen bestätigt.

Zwischen der Bindungsanisotropie und der Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit besteht ein Zusammenhang. Dieser soll kurz am Beispiel des Guanidin-aluminium-sulfat-hexahydrates (abgekürzt G-Al-S-H) und des Silbersulfattetraammoniakates untersucht werden:

Das den Alaunen chemisch und strukturell verwandte G-Al-S-H zeigt die grössten Anisotropieeffekte im Wärmeleitvermögen der untersuchten anisotropen Substanzen. Die Wärmeleitfähigkeit ist in $[100]$ mehr als dreimal so gross wie in $[001]$. Die Erklärung hierfür liegt in der Anisotropie der Bindungsfestigkeit im G-Al-S-H, die hauptsächlich auf das Guanidinion zurückzuführen ist, dessen Orientierung und Struktur eine Lockerung in $[001]$, in $[100]$ dagegen eine Verfestigung des Gitterverbandes bewirkt (HAUSSÜHL (1959)). Beim Silbersulfattetraammoniakat wirken die NH_3-Gruppen in ähnlicher Weise bindungslockernd. Hier ist die Bindung in $[100]$ schwächer als in $[001]$ (HAUSSÜHL (1960)). Diese Tatsache kommt auch im Wärmeleitvermögen zum Ausdruck: Die Wärmeleitfähigkeit ist in $[001]$ fast doppelt so gross wie in $[100]$.

Für den Verlauf der thermischen Leitfähigkeit der untersuchten anisotropen Kristalle gilt im allgemeinen $\frac{\partial \lambda}{\partial T} < 0$. Bemerkenswert sind die an Calciumformiat und Kaliumdihydrogenphosphat bei -195 °C erhaltenen Messresultate. Diese ergaben eine starke Abnahme der Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit.

5.3. Alaune

5.3.1. Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Alaune ist von der Art $A^{1+}B^{3+}(C^{6+}O_4)_2 \cdot 12\ H_2O$. Bis heute sind für die verschiedenen Positionen folgende Bausteine bekannt:

A^{1+}: Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4, NH_3CH_3, NH_3NH_2, NH_3OH, $C(NH_2)_3$

B^{3+}: Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, Rh, In, Ir

C^{6+}: S, Se.

Daneben können die H_2O-Moleküle noch durch D_2O-Moleküle ersetzt werden.

5.3.2. Struktur der Alaune

Nach LIPSON (1935) und BEEVERS und LIPSON (1934) bilden nicht alle Alaune eine im engeren Sinn isotype Reihe, sondern gehören drei nahe verwandten Strukturtypen an, die man als α-, ß- und δ-Alaune bezeichnet.

Bei allen drei Strukturtypen sind die ein- und dreiwertigen Kationen in einem Gitter vom Steinsalztyp angeordnet, dessen Lücken von $(C^{6+}O_4)$-Tetraedern besetzt sind. Um die ein- und dreiwertigen Kationen gruppieren sich je sechs H_2O-Moleküle, welche die B^{3+} in regulär oktaedrischer, die A^{1+} in einer gelockerten Anordnung umgeben. Die H_2O-Moleküle bilden nach SPANGENBERG (1949) Doppelmoleküle, die an das dreiwertige Kation angelagert sind. Die Bindung zwischen den H_2O-Molekülen wird hauptsächlich durch Wasserstoffbrücken bewirkt.

Im Unterschied zur α-Struktur ist beim ß-Typ die Koordination des einwertigen Kations von sechs auf zwölf erhöht. Es erhält dadurch ausser den sechs H_2O-Molekülen noch sechs Sauerstoffionen in fast gleichem Abstand als Nachbarn. Daneben tritt eine Verschiebung der $(C^{6+}O_4)$-Tetraeder ein.

Im Vergleich zu den beiden anderen Alaunarten rücken die sechs H_2O-Moleküle beim γ-Typ sehr viel näher an das einwertige Kation heran. Zudem sind die $(C^{6+}C_4)$-Tetraeder anders orientiert als bei den α- und ß-Alaunen.

Bis vor kurzem wurde allein die Grösse der einwertigen Kationen für das Auftreten der verschiedenen Alaunstrukturen verantwortlich gemacht. Kleine Kationen wie Na^+ führen zur Bildung der γ-Struktur, grössere wie K^+, Rb^+, Tl^+, NH_4^+ zur Entstehung des α-Typs, während noch grössere wie Cs^+ und $(NH_3CH_3)^+$ das Zustandekommen der ß-Alaune bewirken. Wie HAUSSÜHL (1961) näher ausführt, ist diese einfache Annahme zur Erklärung der Existenz der verschiedenen Alauntypen keinesfalls ausreichend. Vielmehr kommen drei wesentliche Faktoren hinzu:

1. Die Elektronenkonfiguration der einwertigen Kationen.
2. Die Bindefestigkeit der sechs H_2O-Moleküle am dreiwertigen Kation.
3. Die Grösse der von den $(C^{6+}O_4)^{2-}$-Tetraedern besetzten Strukturlücken.

HAUSSÜHL (1961) konnte auf Grund morphologischer Betrachtungen an Alaunkristallen sichere Kriterien für die Typenzugehörigkeit eines jeden Alauns feststellen. Daneben gelang es ihm, mit Hilfe von kristall-physikalischen Messungen nachzuweisen, dass sich die verschiedenen Alauntypen in ihrem physikalischen Verhalten deutlich unterscheiden.

Tabelle 9 Thermisches Leitvermögen der Alaune ($\lambda \cdot 10^3$)

	Al-S Hydrat	Al-S Deuterat	Al-Se	V-S	Cr-S	Fe-S	Ga-S	Ga-Se	In-S	T °C
Na	ϒ 1,591									
	1,654									2o
	1,572									0
	3,25o									-78
										-195
K	α 1,446	α 1,853	α 1,257		α 1,547		α 1,376			
	1,531	1,918	1,493		1,558	α 1,648	1,54o			2o
	1,459	1,646	1,736		1,735	1,278	1,405			0
	1,546	1,938	2,o48		1,979	1,355	1,57o			-78
										-195
Rb	α 1,462		α 1,39o				α 1,637	α 1,277		
	1,457		1,518				1,58o	1,328		2o
	1,658		1,862				1,4o5	1,581		0
	1,8o7		2,157				1,99o	1,965		-78
										-195
Cs	β 1,617		α 1,391	β 2,137		β 1,793	β 1,678	α 1,419	β 1,736	
	1,761		1,589	2,o54		1,915	1,945	1,672	1,899	2o
	2,o91		1,842	2,5o6		2,1o5	2,185	1,845	2,193	0
	2,544		2,188	2,9o3		3,o85	2,34o	1,89o	2,684	-78
										-195
Tl	α 1,261	α 1,674					α 1,155			
	1,4o4	1,776					1,231			2o
	1,312	1,395					1,121			0
	1,124	1,273					o,799			-78
										-195
NH_4	α 1,47o		α 1,334				α 1,271	α 1,366		
	1,368		1,351	β 1,634			1,543	1,622	α 1,419	2o
										0
NH_3CH_3	β 1,181		β 1,312							
	1,296		1,532			β 1,56o				2o
										0
N_2H_5	β 1,335									
	1,422									2o
										0
NH_3OH	α 1,539									
	1,448									2o
										0

Tabelle 1o Mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit $\bar{v}$ der thermisch angeregten akustischen Wellen bei den Alkalihalogeniden und den Alaunen.
(Mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit $\bar{v}$ in $1o^5$ cm/sec.)

	F	Cl	Br	J	Al-S Hydrat	Al-S Deuterat	Al-Se	V-S	Cr-S	Fe-S	Ga-S	Ga-Se	In-S
Na	1,346	1,o73			γo,899								
K		o,947	o,739	o,613	αo,893	αo,869	αo,8o7		αo,859	αo,845	αo,844		
Rb		o,731	o,629	o,544	αo,864		αo,793				αo,827	αo,758	
Cs					βo,894		αo,783	βo,869		βo,872	βo,858	αo,757	βo,831
Tl					αo,773	αo,761					αo,741		
NH_4					αo,917		αo,828	βo,9o9			αo,865	αo,795	αo,833
NH_3CH_3					βo,938		βo,835			βo,899			
N_2H_5					βo,874								
NH_3OH					αo,861								

Die zur Berechnung der mittleren Ausbreitungsgeschwindigkeit nötigen elastischen Konstanten und Dichten der Alaune stammen von HAUSSÜHL (1961).

5.3.3 Vergleich zwischen Alkalihalogeniden und Alaunen

Die Alkalihalogenide besitzen ein um eine Grössenordnung höheres thermisches Leitvermögen als die Alaune. Dafür sind folgende Gründe verantwortlich:

a) Die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit $\bar{v}$ der thermisch angeregten Wellen ist im allgemeinen kleiner als bei den Alkalihalogeniden (siehe Tabelle 1o).

b) Die Alaune besitzen im Mittel eine geringere Dichte und damit eine kleinere spezifische Wärme pro cm^3.

c) Die Alaune sind im Vergleich zu den Alkalihalogeniden sehr kompliziert gebaut. Daraus resultiert eine kleinere mittlere freie Weglänge der thermisch angeregten akustischen Wellen. Aus diesem Grund war in Übereinstimmung mit den Messungen eine wesentlich schwächer ausgeprägte Temperaturabhängigkeit im Wärmeleitvermögen der Alaune zu erwarten.

   Der diadoche Ersatz verschieden schwerer Bausteine äussert sich bei den Alkalihalogeniden in einer starken Änderung der Wärmeleitfähigkeit. Innerhalb der Reihe der Alaune ist dagegen nur eine geringe Variation des thermischen Leitvermögens beim Einbau verschieden schwerer Kationen zu beobachten. Der Grund hierfür liegt darin, dass der Hauptbestand, nämlich die 12 H_2O- und 2 SO_4- bzw. SeO_4-Gruppen, bei diadochem Ersatz erhalten bleibt.

5.3.4. Unterschied im Wärmeleitvermögen zwischen α -, ß- und δ -Alaunen

Die höhere Koordination des einwertigen Kations und die damit verbundene Verstärkung der mittleren Bindungsfestigkeit bei den ß-Alaunen sollte sich in einem besseren thermischen Leitvermögen gegenüber den α -Alaunen bemerkbar machen. Dieser Erwartung entsprechend besitzen die ß-Alaune mit dem symmetrischen einwertigen Kation Cs im gesamten Temperaturbereich ein grösseres Wärmeleitvermögen als die α -Alaune (siehe Abb. 11 und 12).

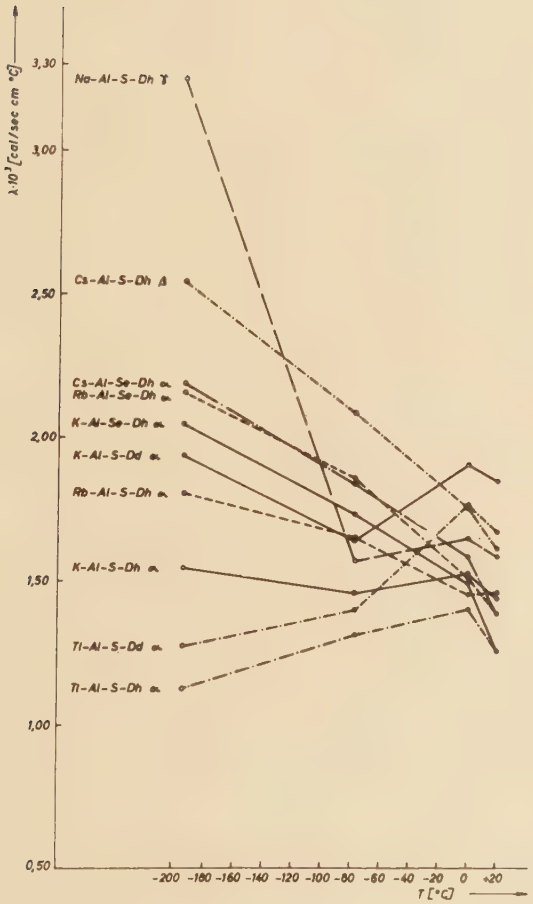

Abb. 11 Thermische Leitfähigkeit der Alaune mit symmetrischem einwertigem Kation

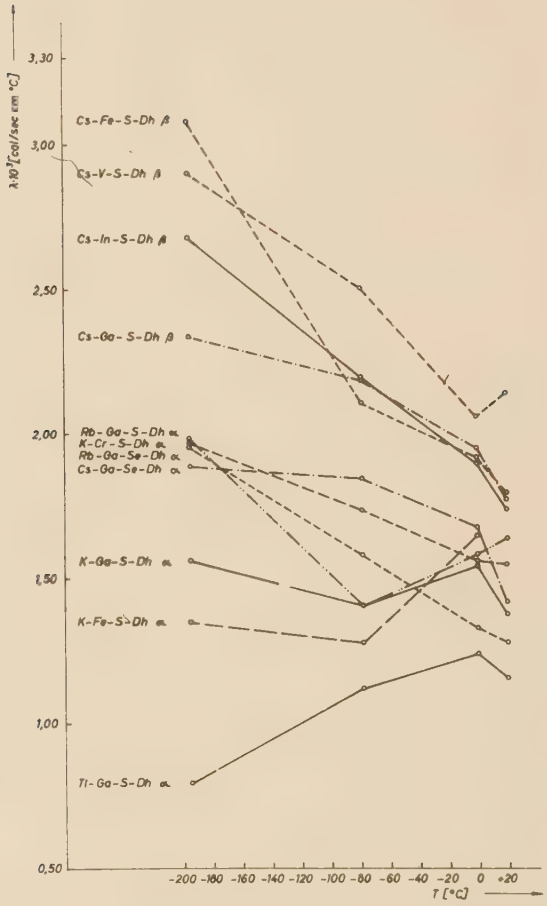

Abb. 12 Thermische Leitfähigkeit der Alaune mit symmetrischem einwertigem Kation

Bei den Alaunen mit asymmetrischem einwertigem Kation weisen nur die ß-Ammonalaune ein besseres Wärmeleitvermögen auf als die entsprechenden α -Alaune (siehe Tab. 9). Die Wärmeleitfähigkeit der

übrigen ß-Alaune mit komplexem einwertigem Kation ist im allgemeinen sogar kleiner als die der α -Alaune mit symmetrischem A^+, obgleich diese im Mittel kleinere mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeiten aufweisen (siehe Tab. 1o).

Wie HAUSSÜHL (1961) bemerkt, ist es überhaupt fraglich, ob die Alaune mit komplexem einwertigem Kation den reinen Strukturtypen zugeordnet werden können, da dies eine statistische Verteilung der Lagen dieser Kationen voraussetzt. Der δ -Alaun Na-Al-S-Dh unterscheidet sich bis -78 °C nicht von den α -Alaunen. Bei -195 °C besitzt er dagegen das grösste thermische Leitvermögen aller gemessenen Alaune.

5.3.5. Variation der Wärmeleitfähigkeit innerhalb der isotypen Reihen der Alaune

a) Ersatz der Kationen:

Beim Vergleich der Alaune mit den Alkalihalogeniden wurde schon darauf hingewiesen, dass sich der Einbau verschieden schwerer Kationen bei den Alaunen kaum auf die Wärmeleitfähigkeit auswirkt, da der Hauptbestand dieser Kristalle dabei nicht verändert wird. Z.B. ist der Massenunterschied der ein- und dreiwertigen Kationen bei Cs-In-S-Dh viermal grösser als bei Cs-Al-S-Dh. Trotzdem ist dessen Wärmeleitfähigkeit nur um etwas mehr als 6,5 Prozent höher. Der Tl-Al-S-Dh-Alaun besitzt bei 0 °C sogar ein um 2 Prozent grösseres Wärmeleitvermögen als der Tl-Ga-S-Dh, obwohl bei diesem Kristall der Massenunterschied der ein- und dreiwertigen Kationen um mehr als 6o Prozent kleiner ist. Die beiden letztgenannten Alaune weisen im gesamten Temperaturbereich das kleinste Wärmeleitvermögen aller Alaune mit symmetrischen einwertigen Kationen auf. Diese Erscheinung ist auf den nicht edelgasähnlichen Bau des Tl-Ions zurückzuführen, dessen nicht kugelsymmetrische Elektronenverteilung offenbar eine starke Abnahme der mittleren freien Weglänge verursacht.

b) Ersatz der Anionen:

Die Selenatalaune müssten wegen des grösseren Massenunterschiedes der Bausteine eine kleinere Wärmeleitfähigkeit aufweisen als die vergleichbaren Sulfatalaune. Wie die Messungen ergaben, trifft dies

jedoch nur für die Alaune mit symmetrischem A^+ bei 2o und O °C zu. Bei tieferen Temperaturen besitzen die meisten Selenatalaune ein grösseres Wärmeleitvermögen als die Sulfatalaune (siehe Abb. 11 und 12). Bei den Alaunen mit asymmetrischem einwertigen Kation ist das Wärmeleitvermögen der Selenatalaune im allgemeinen auch bei höheren Temperaturen grösser als das der entsprechenden Sulfatalaune.

c) Ersatz der H_2O- durch D_2O-Moleküle:

Der Einbau von schwerem Wasser anstelle von H_2O ist mit einer Zunahme der Massendifferenz der Bausteine verbunden. Damit war für die Deuteratalaune eine grössere Wärmeleitfähigkeit als für vergleichbare Hydratalaune zu erwarten. Die Messungen ergaben für die Deuteratalaune im gesamten Temperaturbereich ein besseres Wärmeleitvermögen (siehe Abb. 13).

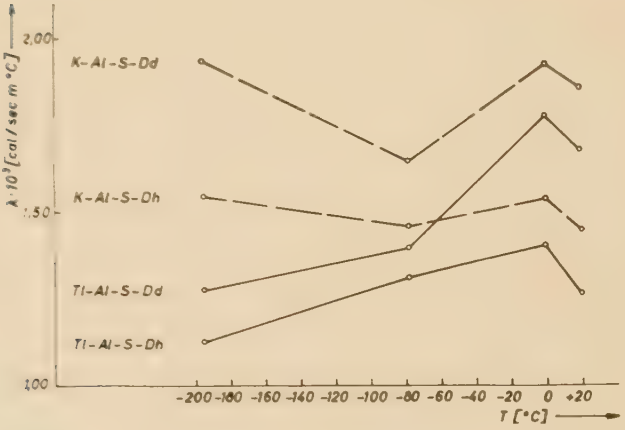

Abb. 13 Wärmeleitfähigkeit von Hydrat- und Deuteratalaunen

Die Wärmeleitfähigkeit des K-Al-S-Dd ist bei 2o, O und -195 °C um etwa 2o Prozent, bei -78 °C annähernd um 1o Prozent grösser als diejenige des Hydrat-Alauns. Der Unterschied im Leitvermögen zwischen

dem Tl-Al-S-Deuterat- und -Hydrat-Alaun beträgt bei 2o und O °C über 2o Prozent, bei -78 und -195 °C etwa 6 bzw. 8 Prozent. Dagegen unterscheiden sich die $\bar{v}$-Werte zwischen Deuterat- und Hydrat-Alaun bei beiden Kristallarten kaum.

5.3.6. Zusammenhang der Wärmeleitfähigkeit mit anderen Eigenschaften

a) Wärmeleitfähigkeit und thermische Ausdehnung:

Tabelle 11 Wärmeleitfähigkeit und thermische Ausdehnung (Obere Reihe $\lambda \cdot 10^3$. Untere Reihe thermische Ausdehnung in $10^{-6}/°C$. Ausser für NH_3OH-Al-S gelten alle Werte für O °C.)

	Al-S-Dh	Al-S-Dd	Al-Se	V-S	Cr-S	Fe-S	Ga-S	Ga-Se	In-S
Na	1,654 15,o								
K	1,531 12,4	1,918 1o,6	1,493 3,8o		1,588 12,95		1,54o 14,9		
Rb	1,457 7,8o		1,518 13,5				1,58o 11,o	1,328 16,8	
Cs	1,761 25,9		1,589 17,65	2,o54 27,1		1,915 26,4	1,945 26,o	1,672 2o,o	1,899 28,7
Tl	1,4o4 1o,9	1,776 8,8o					1,231 14,3		
NH_4	1,52o 7,3o		1,351 1o,5	1,634 34,9			1,543 9,9o	1,622 14,6	1,419 13,1
NH_3CH_3	1,296 27,1		1,532 28,3			1,56o 28,8			
N_2H_5	1,422 28,9								
NH_3OH	1,493 13,6	Mittelwert (1o°C)							

Thermische Ausdehnungskoeffizienten von HAUSSÜHL (1961).

Die Gegenüberstellung zeigt, dass die Beziehung von DUGDALE und MacDONALD ($\lambda \sim 1/\alpha$) bei den Alaunen überhaupt nicht erfüllt ist. Es ist sogar eher eine direkte Proportionalität zwischen Wärmeleitfähigkeit und thermischer Ausdehnung festzustellen.

b) Wärmeleitfähigkeit und Kompressiblität:

Die Kompressibilität K wurde gemäss

$$K = \frac{3}{c_{11} + 2\,c_{12}} \qquad \left[cm^3/10^{11}\ erg\right] \qquad (33)$$

berechnet.

Tabelle 12 Verhältnis Kompressibilität/Wärmeleitfähigkeit der Alaune
(Bei den mit * bezeichneten Angaben beziehen sich die Wärmeleitfähigkeitswerte auf $0^{\circ}C$. Alle übrigen Werte gelten für $20^{\circ}C$.)

	Al-S Hydr.	Al-S Deut.	Al-Se	V-S	Cr-S	Fe-S	Ga-S	Ga-Se	In-S
Na	γ o,256								
K	α o,459	α o,363	α o,559		α o,441	α o,451*	α o,501		
Rb	α o,569		α o,487				α o,412	α o,562	
Cs	β o,299		α o,433	β o,224		β o,278	β o,291	α o,442	β o,295
Tl	α o,495	α o,352					α o,555		
NH_4	α o,434		α o,503	β o,287*			α o,528	α o,522	α o,483
NH_3CH_3	β o,392		β o,385			β o,310*			
N_2H_5	β o,366								
NH_3OH	α o,327								

Die zur Berechnung der Kompressibilität nötigen elastischen Konstanten stammen von HAUSSÜHL (1961).

Aus Tab. 12 ist folgendes zu ersehen: Die ß-Alaune mit symmetrischem einwertigem Kation und der γ-Alaun sind durch kleine, die α-Alaune durch grosse K/λ-Verhältnisse ausgezeichnet, während die K/λ-Verhältnisse der ß-Alaune mit asymmetrischem A^+ im allgemeinen dazwischen liegen

5.3.7. Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Alaune

Das thermische Leitvermögen nimmt, ausser bei K-Cr-S-Dh, für sämtliche α-Sulfat-Alaune mit symmetrischem A^+ im Temperaturgebiet zwischen +2o und -78 °C vorübergehend einen positiven Temperaturkoeffizienten an. Diese Erscheinung ist von allen übrigen Alaunen nur noch bei dem ß-Cs-Fe-S-Dh, NH_3OH-Al-S-Dh und δ-Na-Al-S-Dh-Alaun zu beobachten. Zur Prüfung, ob zwischen O und -78 °C Anomalien im Verlauf der Wärmeleitfähigkeit dieser Alaune auftreten, wurde ein Rb-Ga-S-Dh-Alaun bei einigen Zwischentemperaturen gemessen. Die konstanten Temperaturen wurden mit Hilfe des Thermostaten von HENNING (1913) erzeugt. Als Kontaktmittel wurde Amylalkohol verwendet. Die Ergebnisse gibt Abb. 14 wieder.

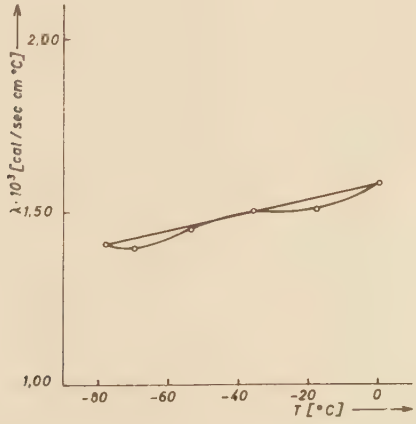

Abb. 14 Wärmeleitfähigkeit von Rb-Ga-S-Dh zwischen O und -78 °C

Die Kurve weicht nur wenig von der zwischen O und -78 °C durchgezogenen Geraden ab.

Die Sonderstellung der Tl-Alaune drückt sich auch in der Temperaturabhängigkeit aus. Sie weisen als einzige aller gemessenen Alaune

im gesamten Temperaturgebiet unterhalb 0 °C einen positiven Temperaturkoeffizienten in der Wärmeleitfähigkeit auf.

EUCKEN und KUHN (1928) fanden dagegen auch bei K-Al-S-Dh und K-Cr-S-Dh einen positiven Temperaturkoeffizienten zwischen 0 und -195 °C. Dies stimmt mit den vorliegenden Messungen nicht überein.

Der Strukturunterschied zwischen α - und ß-Alaunen mit symmetrischem A^+ äussert sich auch in der Temperaturabhängigkeit. Die ß-Alaune zeigen einen grösseren negativen Temperaturkoeffizienten der thermischen Leitfähigkeit.

Bei keinem der untersuchten Alaune ist $\lambda \sim 1/T$. Die Alaune besitzen bei tieferen Temperaturen immer einen kleineren negativen Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit, als er nach dieser Beziehung zu erwarten wäre.

6. Zusammenfassung

Mit einer in Anlehnung an frühere Autoren gebauten Apparatur wurden Messungen der thermischen Leitfähigkeit an 32 Alaunen, 8 Alkalihalogeniden und 6 anisotropen Substanzen in einem grösseren Temperaturbereich durchgeführt.

Die Diskussion der Messergebnisse erfolgte an Hand der DEBYEschen Theorie, die bei den Alkalihalogeniden recht befriedigende Aussagen liefert und auch bei den Alaunen für qualitative Betrachtungen eine brauchbare Grundlage bildet, obgleich sich vermutlich auf Grund des komplizierten Baues der Alaune eine Reihe von Erscheinungen im Wärmeleitvermögen mit ihrer Hilfe nicht verstehen lässt.

Die von DUGDALE und MacDONALD festgestellte umgekehrte Proportionalität zwischen Wärmeleitfähigkeit und thermischer Ausdehnung ist bei den Alkalihalogeniden erfüllt. Dagegen gilt diese Beziehung bei den Alaunen nicht.

Eine von HAUSSÜHL vorgeschlagene Erweiterung der DEBYEschen Formel, bei der auch nicht-zentrale Stösse bei Stossprozessen berücksichtigt werden, stellt ein ausgezeichnetes Näherungsverfahren zur Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit der Alkalihalogenide dar.

Die Messungen an den Alaunen zeigten, dass geringe strukturelle Unterschiede (α - ß - Alaune) grosse Unterschiede im thermischen Leitvermögen zur Folge haben können analog dem Verlauf anderer Eigenschaften. - Eine Änderung des Massenunterschiedes der Bausteine durch diadochen Ersatz wirkt sich im allgemeinen im Sinne der DEBYEschen Formel aus (Tl-Alaune, Hydrat-Deuterat-Alaune). Dies trifft dagegen beim Übergang S - Se nur für die α-Alaune mit symmetrischem einwertigem Kation und auch für diese nur bei höheren Temperaturen zu.

Die Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitvermögens ist im Vergleich zu den Alkalihalogeniden und anisotropen Kristallen bei den meisten Alaunen schwächer ausgeprägt. Nur die ß-Alaune mit symmetrischem einwertigen Kation zeigen im gesamten Temperaturbereich unterhalb 0 °C einen negativen Temperaturkoeffizienten im Wärmeleitvermögen,

während bei den α -Alaunen zwischen 0 °C und -78 °C vorübergehend eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit mit abnehmender Temperatur zu beobachten ist. Eine Sonderstellung nehmen die Tl-Alaune ein. Sie weisen im gesamten Temperaturgebiet unterhalb 0 °C als einzige Glieder der Alaunreihe einen positiven Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit auf.

Die Untersuchungen an den nichtkubischen Kristallen ergaben starke Anisotropieeffekte im Wärmeleitvermögen. Diese lassen sich mit Hilfe der von HAUSSÜHL nachgewiesenen Gesetzmässigkeit zwischen der Anisotropie der mittleren Ausbreitungsgeschwindigkeit der thermisch angeregten akustischen Wellen und der Richtungsabhängigkeit des thermischen Leitvermögens qualitativ erklären. Bemerkenswert ist die starke Abnahme der Anisotropie der thermischen Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Dozent Dr. S. HAUSSÜHL danke ich für die Überlassung dieses interessanten Themas. Für die vielen wertvollen Ratschläge, sein förderndes Interesse, die Bereitstellung des umfangreichen Kristallmaterials und nicht zuletzt für die Präparation einer Reihe von Messobjekten bin ich ihm zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Dem Direktor des Mineralogischen Institutes der Universität Tübingen, Herrn Prof. Dr. W. v. ENGELHARDT, danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes.

7. Literatur

BEEVERS, C.A. and LIPSON, H.: Crystal structure of the alums. Nature 134 (1934) 327.

BERMAN, R., SIMON, F.E. and WILKS, J.: Thermal conductivity of dielectric crystals: The "Umklapp-Process". Nature 168 (1951) 277.

BERMAN, R.: The thermal conductivity of dielectric solids at low temperatures. Adv. Phys. 2 (1953) 1o3.

CASIMIR, H.B.G.: Note on the conduction of heat in crystals. Physica 5 Part I (1938) 459.

D'ANS-LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. 2. Auflage (Springer) (1943).

DEBYE, P.: Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. Teubner(1914) 19.

DE HAAS, W.J. and BIERMASZ, Th.: Thermal conductivity of quartz at low temperatures. Physica 2 Part II (1935) 673.

DE HAAS, W.J. and BIERMASZ, Th.: Thermal conductivity of KBr, KCl and silica at low temperatures. Physica 4 Part II (1937) 752.

DUGDALE, J.S. and MacDONALD, K.C.: Lattice thermal conductivity. Phys. Rev. 98 (1955) 1751.

EIERMANN, K., HELLWEGE, K.H. und KNAPPE, W.: Quasistationäre Messungen der Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen im Temperaturbereich von -18o °C bis +9o °C. Kolloid-Zeitschr. 174 Heft 2 (196o) 134.

EUCKEN, A.: Über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit fester Nichtmetalle. Ann. Phys. 34 (1911) 185.

EUCKEN, A. und KUHN, G.: Ergebnisse neuer Messungen der Wärmeleitfähigkeit fester kristallisierter Stoffe bei 0 °C und -19o °C. Zeitschr. Phys. Chem. 134 (1928) 193.

GILMONT, R.: Theory and operation of a Cartesian diver type of manostat. Ind. and engin. chem. analyt. edn. 18 (1946) 633.

Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rubber Publishing Co. (1957-1958) 39th edn.

HAUSSÜHL, S.: Das elastische Verhalten und die Eigenschaften der Gitterbausteine bei den Alkalihalogeniden vom Steinsalz-Typ. Zeitschr.Kristallogr. 11o (1958) 67.

HAUSSÜHL, S.: Über das elastische Verhalten der Guanidin-Aluminium-Sulfat-Hexahydrat-Gruppe. Zeitschr. Kristallogr. 111 (1959) 321.

HAUSSÜHL, S.: Über das elastische Verhalten der Guanidin-Aluminium-Sulfat-Hexahydrat-Gruppe. Zeitschr. Kristallogr. 111 (1959) 321.

HAUSSÜHL, S.: Kristallphysikalische Eigenschaften von $Ag_2SO_4.4NH_3$. Zeitschr. Naturforsch. 15a (196o) 549.

HAUSSÜHL, S.: Kristallographie der Alaune I. Zeitschr. Kristallogr. 116 (1961) 371.

HAUSSÜHL, S.: Physikalische Kristallographie von Calcium- und Cadmiumformiat. Zeitschr. Kristallogr. 118 (1963) 33.

HENNING, F.: Ein Thermostat für tiefe Temperaturen. Zeitschr.Instr. 33 (1913) 33.

KAYE, G.W.C. and ROBERTS, J.K.: The thermal conductivities of metals. I Bismuth. Proc. Roy. Soc. (London) A 1o4 (1923) 98.

KLEMENS, P.G.: The thermal conductivity of dielectric solids at low temperatures. Proc. Roy. Soc. (London) A 2o8 (1951) 1o8.

KLEMENS, P.G.: Thermal conductivity and lattice vibrational modes. Solid State Physics 7 New York (1958) 1.

KRISHNAN, R.S.: Progress in crystal physics. Vol. 1. Interscience Publishers (1958) 55.

LANDOLT - BÖRNSTEIN: Physikalisch-Chemische Tabellen II. 5. Auflage (1923).

LEES, C.H.: On the thermal conductivities of single and mixed solids and liquids and their variation with temperature. Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 191 (1898) 399.

LEIBFRIED, G.: Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle. Handb. Physik. Bd. VII, Teil 1 (1955) 1o4.

LIPSON, H.: Existence of three alum structures. Nature 135 (1935) 912.

McADAMS, W.H.: Heat transmission. 3rd edn. McGraw Hill (1954).

McCARTHY, A. and BALLARD, S.: New data on the thermal conductivity of optical crystals. J. opt. soc. Amer. 41 (1951) 1o62.

NYE, J.F.: Physical properties of crystals. Oxford at the Clarendon Press (1957).

PEIERLS, R.: Zur kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Kristallen. Ann. Phys. 3 (1929) 1o55.

POMERANCHUK, J.: On the thermal conductivity of dielectrics. Phys. Rev. 6o (1941) 82o.

SPANGENBERG, K.: Über die Bindung des Kristallwassers in den Alaunen. N. Jahrb. Miner. Monatsh. (1949) 99.

SRINIVASAN, R.: A simple apparatus for the determination of the thermal conductivity of crystals. J. Ind. Inst. Science 37 (1955) 2oo.

TROST, K.F.: Die thermische Ausdehnung der Alkalihalogenide vom NaCl-Typ bei hohen und tiefen Temperaturen. Zeitschr. Naturforsch. 18b (1963) 662.

VOIGT, W.: Lehrbuch der Kristallphysik. Teubner, Leipzig (1928).

WHITE, G.K.: Experimental techniques in low temperature physics. Oxford at the Clarendon Press (1959).

WOOSTER, W.A.: A text book on crystal physics. Cambridge University Press (1938).

L e b e n s l a u f

Am 5. März 1938 wurde ich als Sohn des Oberstudienrates Friedrich Arndt und seiner Ehefrau Johanna, geb. Arnold, in Halle (Saale) geboren. Von 1945 bis 1948 besuchte ich die Grundschule und anschliessend bis 1950 die Kepler-Oberschule in Ulm (Donau). Ab 1950 war ich Schüler des Schubart-Gymnasiums in Ulm (Donau), an dem ich im März 1957 die Reifeprüfung ablegte.

Vom Sommersemester 1957 an studierte ich Geologie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen. Im Wintersemester 1958/59 war ich an der Universität München immatrikuliert. Anschliessend kehrte ich an die Eberhard-Karls-Universität in Tübingen zurück und legte dort im Juli 1960 die Diplom-geologenvorprüfung ab.

Im Wintersemester 1960/61 begann ich unter Anleitung von Herrn Dozent Dr. S. Haussühl am Mineralogischen Institut der Universität Tübingen mit einer Dissertation zur thermischen Leitfähigkeit der Alaune.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten Dres.

W. v. Engelhardt (Mineralogie), S. Haussühl (Mineralogie), H. Kneser (Mathematik), G. Kortüm (Physikalische Chemie), H. Krüger (Experimentalphysik), G. Möllenstedt (Angewandte Physik), E. Müller (Organische Chemie), W. Rüdorff (Anorganische Chemie), O. Schindewolf (Paläontologie), R. Schönenberg (Geologie), G.M. Schwab (Physikalische Chemie), E. Seibold (Geologie), E. Wiberg (Anorganische Chemie) und H. Wielandt (Mathematik).